

SÉRIE A, N° 628.

N° D'ORDRE :

1364.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

M. L. BRÜNINGHAUS.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PHOSPHORESCENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 février 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY,	<i>Président.</i>
G. URBAIN,	} <i>Examineurs.</i>
JEAN PERRIN.	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

SÉRIE A, N° 628.

N° D'ORDRE :
1364.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. L. BRÜNINGHAUS.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PHOSPHORESCENCE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 17 février 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. E. BOUTY, *Président.*
G. URBAIN, }
JEAN PERRIN. } *Examineurs.*



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
Professeurs.....	DASTRE.....	Physiologie.
	KENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	N.....	Physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
Professeurs adjoints...	LEDUC.....	Physique.
	MATRUHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Secrétaire.....	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	A. GUILLET.	

A LA MÉMOIRE

DE

MON PÈRE.

A

MA FEMME.

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

LA PHOSPHORESCENCE.

GÉNÉRALITÉS.

Les procédés usités pour produire de la lumière blanche se ramènent à porter des corps solides réfractaires aux températures les plus élevées que nous sachions réaliser.

Il existe cependant d'autres sources d'énergie lumineuse, dont l'émission n'est pas en relation nécessaire avec une élévation de température. On peut faire luire certains corps solides, liquides ou gazeux, autrement qu'en les portant à des températures élevées, et Wiedemann a proposé de dénommer *luminescences* tous les phénomènes d'émission lumineuse qui ne peuvent être attribués à un simple échauffement de la matière.

Ce terme réunit d'ailleurs une grande variété de phénomènes, très différents les uns des autres à coup sûr, mais présentant cependant assez d'analogies et assez de points communs pour pouvoir être mis ensemble dans un classement de première approximation. On distingue surtout dans le groupe des luminescences les émissions

d'énergie radiante que produisent les flammes chargées de vapeurs salines, ou les étincelles électriques éclatant dans les gaz plus ou moins raréfiés, et d'autre part les phosphorescences; on peut définir les phosphorescences comme des luminescences s'observant dans la matière solide, liquide ou gazeuse à basse température (entre -200° et $+500^{\circ}$).

On peut faire luire la matière à froid de bien des façons. Il n'est pas de forme connue de l'énergie qui, convenablement appliquée à des corps appropriés, ne soit susceptible de provoquer la phosphorescence ou la fluorescence de ces corps. Tels sont, rapidement rappelés : le bombardement cathodique, la lumière, les étincelles électriques, les frottements et les chocs, le clivage, les changements de système cristallin, les réactions chimiques, le refroidissement ou échauffement brusques.

Nous nous bornerons à étudier ici les phosphorescences qu'on obtient sous l'action de l'énergie radiante (rayons lumineux, rayons cathodiques, rayons X), excitateur dont les effets sont les plus usités et les mieux connus.

Rappelons succinctement les caractères principaux de la *photoluminescence*. Beaucoup de corps, vivement éclairés, puis retirés en chambre noire, paraissent alors lumineux. On observe que l'éclat de la lueur diminue rapidement et cesse après un temps variable, parfois très long (plusieurs heures), parfois au contraire extrêmement court. L'émission à longue durée s'appelle communément *phosphorescence*, et le terme *fluorescence* sert à désigner l'émission pendant l'excitation. Les deux phénomènes ne différant pas essentiellement entre eux, nous utiliserons uniquement le terme *phosphorescence*, consacré par un long usage, pour désigner l'émission pendant et après l'excitation. Nous dirons que la phosphorescence est *fugitive* ou *persistante*, selon qu'elle dure plus ou moins longtemps après que l'excitation a cessé.

On sait que le pouvoir excitateur des diverses radiations qui constituent le spectre solaire varie selon la longueur d'onde de ces radiations et qu'il est généralement plus grand pour les radiations de courte longueur d'onde. Les rayons ultra-violetés sont donc d'ordinaire les plus actifs ; certaines substances possèdent, il est vrai, des *spectres d'excitation*. Les rayons cathodiques, les rayons de Goldstein et les rayons du radium agissent avec une très grande intensité. Les rayons X sont généralement dans le même cas. Les rayons rouges et infra-rouges sont en général incapables d'exciter par eux-mêmes des phosphorescences visibles. Ils ont pourtant le pouvoir d'augmenter l'éclat de substances qui viennent d'être excitées, tout en diminuant leur durée de persistance. Ils raniment parfois une substance déjà éteinte.

Ceci tient à ce que la phosphorescence résultant d'une excitation donnée peut ne pas se dégager tout entière spontanément ; une partie de l'énergie lumineuse peut rester en quelque sorte à l'état latent dans la matière, probablement sous la forme d'une modification permanente, mais instable de celle-ci. Ce résidu de phosphorescence sera appelé *phosphorescence rémanente*. Un rayonnement à grande longueur d'onde, ou le contact d'un corps chaud, pourra provoquer l'émission de la phosphorescence rémanente. Ce phénomène a reçu le nom de *thermoluminescence*.

La thermoluminescence se manifeste aussi bien chez les substances à phosphorescences fugitives que chez les substances à phosphorescences persistantes. Il paraît probable, d'autre part, que la persistance n'est qu'un cas de thermoluminescence à la température de l'excitation. En effet, un grand nombre de corps, fortement persistants à 15°, émettent dans l'air liquide une phosphorescence très vite éteinte, mais qui se ranime spontanément par retour à la température ordinaire.

Il est donc vraisemblable que les phosphorescences temporaire et rémanente s'accompagnent toujours; la température n'a d'action que sur leurs proportions, ainsi que sur la durée de la persistance.

La phosphorescence a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Elle reste pourtant encore à l'heure actuelle un phénomène très mal expliqué. Le nombre considérable et la variété des faits observés en sont en partie la cause. Il faut y ajouter la grande incertitude qui règne dans l'observation de ces faibles lueurs souvent si fugitives, auxquelles il est parfois difficile d'assigner une couleur, et dont il faudrait pourtant pouvoir étudier complètement les spectres, l'intensité de la lumière, sa courbe d'extinction, pour avoir une connaissance complète du phénomène. A ces difficultés d'observation se mêlent des difficultés plus considérables encore, qui résident dans la préparation des substances phosphorescentes. Longtemps, ces préparations étaient faites absolument au hasard, et ressemblaient plus à une mystérieuse cuisine qu'à un travail scientifique. Actuellement, on est beaucoup plus maître de la matière, on sait à peu près comment obtenir un résultat déterminé, mais il est encore très difficile de travailler dans des conditions bien comparables, comme nous le verrons à maintes reprises au cours de ce travail. Sans compter les soins méticuleux et la propreté qu'on doit apporter à toutes les manipulations d'ordre chimique, puisque, comme nous le verrons, le rôle principal est joué ici par des quantités de substances que l'on considère dans la chimie courante comme des traces d'impuretés tout à fait insignifiantes.

Ces raisons expliquent la lenteur des progrès dans ce domaine scientifique, et le labeur considérable que coûte chaque résultat acquis.

Jusqu'à présent, tous les efforts des chercheurs, parmi

lesquels il faut compter cependant des savants les plus éminents, n'ont le plus souvent abouti qu'à un classement provisoire des faits observés, et le phénomène a conservé une place un peu à part, sans relation bien nette avec les autres phénomènes émissifs connus.

On étudia longtemps la phosphorescence, comme du reste nombre de phénomènes physiques, indépendamment de la matière qui les produit. On chercha en particulier à établir des relations entre les longueurs d'onde des radiations excitatrices et celles des radiations émises. Mais on n'aboutit à aucun résultat quantitatif simple.

Actuellement, ces préoccupations sont à peu près abandonnées et l'on s'attache plus volontiers à dégager le rôle des substances entrant dans la composition de la matière phosphorescente. Ce mouvement nouveau paraît fécond. Les spectres de phosphorescence se sont montrés, au cours de nombreux et importants travaux, caractéristiques de certaines substances actives, entrant à l'état de traces dans la composition des corps phosphorescents, et la phosphorescence, jadis phénomène simplement curieux, devient, avec Sir W. Crookes, M. Lecoq de Boisbaudran, M. G. Urbain, une méthode très délicate d'investigation analytique, qui, dans certains cas particuliers, s'est montrée supérieure, au point de vue sensibilité, à toutes celles connues, même aux méthodes plus répandues de l'analyse spectrale.

Le présent travail a été consacré principalement à l'étude de ces traces de matières actives, au point de vue du rôle qu'elles jouent dans la substance phosphorescente.

Quelques expériences que nous avons faites, M. G. Urbain et moi, sur ce sujet, nous ont permis d'établir la relation qui existe entre la proportion de matière active dans le mélange phosphorescent et l'intensité lumineuse

de celui-ci. Cette relation a pris le nom de *loi de l'optimum*.

Les phénomènes d'optimum, en vertu desquels les *matières actives* ne sont efficaces qu'à l'état de traces, posaient un problème que je me suis proposé de résoudre, dans la partie de ce travail qui m'est personnelle.

C'est ici la place d'exprimer ma plus profonde gratitude à mon maître M. G. Urbain, qui m'a initié au travail de laboratoire, et n'a cessé de me prodiguer intérêt, aide et conseils; à mon maître M. J. Perrin, qui m'a accordé dans son laboratoire une si généreuse et si cordiale hospitalité, et aux encouragements et conseils de qui je dois d'avoir réussi à mener ce difficile travail à bonne fin, et enfin à tous mes amis et collègues du laboratoire de Chimie-Physique de la Sorbonne.

PREMIÈRE PARTIE.

La loi de l'optimum.

CHAPITRE I.

DÉTERMINATION D'UN OPTIMUM DE PHOSPHORESCENCE ⁽¹⁾.

La vive phosphorescence que présentent certains corps fut longtemps considérée comme une propriété spécifique, au même titre que la forme cristalline, la couleur ou la densité. Dans un grand nombre de cas cette manière de voir ne peut plus être soutenue actuellement, car la phosphorescence s'affaiblit et parfois même s'évanouit complè-

(¹) Cette partie du travail a été faite en commun avec M. G. Urbain.

tement par purification rigoureuse des substances qui la manifestent.

Ce fait important résulte principalement des travaux de M. Lecoq de Boisbaudran, de Verneuil, de M. G. Urbain ⁽¹⁾.

Les vives phosphorescences sont donc, du moins dans les cas étudiés au cours de ce travail, des propriétés, non pas de la masse principale des corps émissifs, mais des traces de matière active qu'ils contiennent. Et cela à un double point de vue. D'abord, comme je viens de le dire, les traces sont indispensables à la phosphorescence vive des corps. En second lieu, les spectres de phosphorescence sont caractéristiques de ces matières actives à peu près au même titre que leurs spectres d'absorption ou d'émission. Ainsi, une matière active, la terbine, par exemple, diluée dans des dissolvants divers, tels que gadoline, yttria, chaux, alumine, glucine, donnent des mélanges dont les spectres de phosphorescence, sans être identiques entre eux, présentent pourtant assez d'analogie pour pouvoir être reconnus au simple aspect, comme appartenant au terbium ⁽²⁾.

L'impureté a donc un rôle prépondérant dans l'émission de lumière. Pour cette raison, je la désignerai par le mot *phosphorogène*. La masse principale sera appelée *diluant*, terme employé par M. Urbain.

Ainsi, les corps bien phosphorescents, du type de ceux que nous allons étudier ⁽³⁾, sont constitués par le mélange de deux corps séparément obscurs. Nous nous sommes proposé, M. Urbain et moi, dans un travail préliminaire

(1) Voir à ce sujet l'Histoire détaillée que donne M. Urbain dans un Mémoire récemment paru (*Ann. de Chim. et de Phys.*).

(2) G. URBAIN, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 954.

(3) On trouvera une liste complète des substances de ce type à la page 53. Nous avons laissé de côté dans ce travail toutes les substances organiques solides ou en solution, les platinocyanures, les sels d'urane; nous y reviendrons dans un travail ultérieur.

fait en commun, d'étudier la variation de la quantité et de la nature de la lumière émise, lorsqu'on fait varier les proportions du phosphorogène et du diluant.

Cette étude répondait à plusieurs questions non résolues encore. On savait que des traces de phosphorogène sont nécessaires à la phosphorescence. Mais on ignorait l'effet d'une variation continue dans la proportion du phosphorogène; on ne savait s'il y avait un seul ou deux optimums de phosphorescence, ni entre quelles limites le phénomène était sensible. Il était donc indispensable de faire des comparaisons rigoureuses entre les intensités de divers mélanges, préparés de même, et excités également. De telles mesures n'avaient jamais été faites de façon systématique. M. Lecoq de Boisbaudran donna seulement à ce sujet quelques indications isolées, et encore ne dit-il pas que le diluant dont il se servit était pur, et quels moyens il employa pour le purifier et donner une idée de sa pureté. Or la sensibilité extrême de la phosphorescence, vis-à-vis de traces d'impuretés infinitésimales, est un fait bien connu. Il y avait donc lieu de reprendre ces expériences, et de les compléter.

Méthode d'observation de la phosphorescence. Mode d'excitation. Dispositifs expérimentaux. — On a fait usage dans ce travail presque uniquement de l'excitation cathodique. On doit à Hittorff la découverte de cette propriété curieuse que possèdent les rayons cathodiques d'exciter de vives phosphorescences. Hittorff ⁽¹⁾ observa les vives lueurs émises par les parois de verre des tubes à décharge dans le vide; depuis, Sir W. Crookes remarqua qu'un grand nombre de corps, soumis à l'action des décharges dans le vide, émettent parfois des lueurs extrêmement vives ⁽²⁾. La phosphorescence obtenue dans ces

⁽¹⁾ HITTORFF, *An. der Phys. und der Chem.*, t. CXXXVI, 1869.

⁽²⁾ CROOKES, *Comptes rendus*, t. C, p. 1380.

conditions est facilement observable; les spectres en peuvent être aisément étudiés et dessinés, souvent même photographiés, comme des spectres de flamme ou d'étincelle.

Les rayons cathodiques présentent aussi l'avantage de permettre les observations pendant l'excitation. La plupart des substances phosphorescentes émettent des lueurs relativement intenses pendant l'excitation, mais trop fugitives pour pouvoir être observées facilement par retour rapide à l'obscurité, après exposition à la lumière. Les rayons cathodiques, dont l'émission ne s'accompagne que de phénomènes lumineux insignifiants dans les gaz, présentent pour ces substances un mode d'excitation très précieux. Toutefois, il est bon d'ajouter que leur puissance d'excitation est telle, que bien peu de corps s'y montrent absolument obscurs. Ainsi, de longues et laborieuses purifications deviennent nécessaires pour atténuer la phosphorescence due aux traces d'impuretés naturelles de chaque diluant, au point d'obtenir des résultats bien nets par addition du phosphorogène qu'on désire étudier. Et des savants, tels que MM. Lénard et Klatt, décus par l'extrême sensibilité de ce mode d'excitation, ont cru devoir y renoncer, car les substances les plus pures qu'ils aient pu préparer présentaient, sous l'action des rayons cathodiques, des phosphorescences encore extrêmement vives ⁽¹⁾.

Sir W. Crookes employait, pour exciter ses substances, des tubes dont la forme symétrique n'est évidemment plus de mise aujourd'hui (*fig. 1*). Les tubes de M. Lecoq de Boisbaudran avaient une forme peu différente.

La figure 2 représente les tubes dont nous avons fait usage. On voit que la matière est soumise directement au flux qui émane de la cathode. On obtient, avec ces appa-

(¹) LÉNARD et KLATT, *Ann. der Phys.*, 1904, n° 12, 13, 14.

reils, des effets très réguliers, aussitôt que le vide conve-

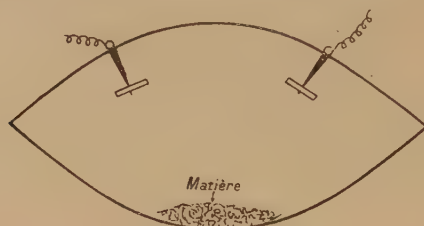


Fig. 1.

nable, $\frac{1}{100}$ de millimètre environ, est atteint. On remarque

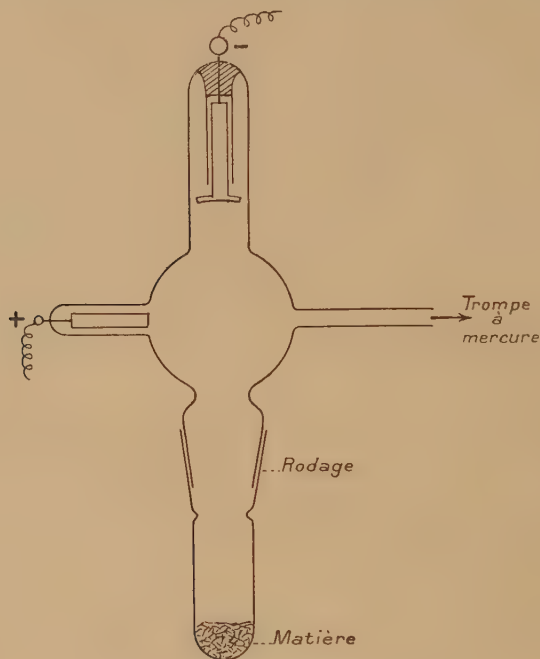


Fig. 2. — Schéma d'un tube à rodage.

que le tube porte un rodage qui permet de changer la matière, sans construire chaque fois un tube nouveau, Ce

dispositif a été imaginé par MM. J. Perrin et G. Urbain. Si pourtant l'on veut conserver la matière définitivement, on emploie un tube sans rodage (*fig. 3*).

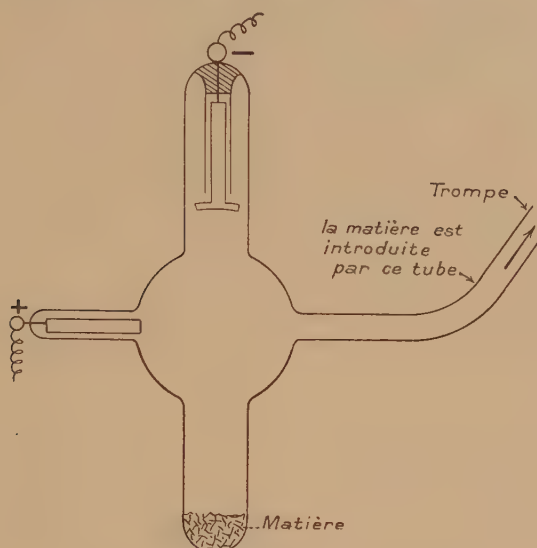


Fig. 3. — Schéma d'un tube sans rodage.

Enfin, pour observer comparativement l'éclat de diverses substances, on a soudé sur une même rampe une série de tubes à rodage, l'anode, commune à tous les tubes, étant constituée par une longue tige en aluminium contenue dans la rampe (*voir plus loin, fig. 4*). L'anode commune et la forme à peu près identique des tubes à rodage permettent d'obtenir à toutes les cathodes des flux excitateurs suffisamment égaux. Les mélanges contenus dans les tubes sont donc soumis à des excitations sensiblement égales.

Différents échantillons de chaux ont été placés dans quelques-uns de ces tubes. Lors de la décharge d'une forte bobine d'induction, on observe que la plupart des variétés de chaux sont lumineuses en une belle nuance rouge

orangé. Cette nuance est la même que celle qui avait été observée au phosphoroscope par Ed. Becquerel, sur des échantillons de calcite ou de chaux.

Nous nous sommes d'abord proposé de résoudre le problème de cette phosphorescence orangée. Nous avons constaté en premier lieu que les chaux les plus pures qu'on puisse préparer par les procédés chimiques usuels donnaient une émission non moins vive que celle des chaux brutes non purifiées; il arrive d'autre part qu'en purifiant certaines chaux à phosphorescence bleue, on arrive à l'élimination de celle-ci et à l'apparition de la phosphorescence rouge orangé. En somme, les phénomènes observés par simple purification chimique étaient fort embrouillés et contradictoires, selon l'échantillon traité et le mode de traitement.

En vertu de la remarque faite plus haut sur l'impureté des corps vivement phosphorescents, il y avait lieu de penser que la phosphorescence rouge orangé était due à un phosphorogène, caractérisé par cette émission de lumière et qu'il s'agissait soit d'isoler, soit d'identifier à un corps déjà connu.

Dans ce but, un nitrate de calcium, déjà pur au point de vue des réactifs chimiques, a été soumis à la cristallisation fractionnée dans l'acide nitrique. Un premier examen spectral (étincelle) n'avait permis d'y relever que la présence d'une trace de strontium et de magnésium.

Après un fractionnement de 2 mois, pendant lesquels furent exécutés 46 tours de cristallisation portant sur 16 fioles consécutives, nous avons constaté que la chaux du nitrate de la fiole de tête ne présentait plus trace de phosphorescence orangée, mais seulement une phosphorescence bleu violacé très faible. L'examen spectroscopique ne permit plus d'y déceler trace des raies du magnésium et du strontium. Les fractions suivantes marquent

un accroissement à peu près régulier de la phosphorescence rouge orangé jusqu'aux dernières fractions.

Ainsi, la phosphorescence rouge orangé de la chaux doit être attribuée à un phosphorogène, dont le nitrate est plus soluble que celui de calcium dans l'acide nitrique. Il nous fut facile d'identifier ce phosphorogène avec le manganèse. Ce résultat est du reste en accord complet avec une observation de M. Lecoq de Boisbaudran qui alors nous était inconnue.

En diluant $\frac{1}{100}$ d'oxyde de manganèse dans de la chaux de la fraction de tête, on obtient par synthèse une phosphorescence rouge orangé très vive, de nuance et de spectre identiques à ceux de la chaux dont on était parti.

Le rôle que joue le manganèse dans la phosphorescence ordinaire de la chaux semble démontré en toute rigueur par cette expérience.

Détermination de l'optimum. — Pour mettre en évidence la relation qui existe entre la proportion de phosphorogène et de diluant dans les mélanges phosphorescents nous avons préparé 18 mélanges d'oxyde de manganèse et de chaux pure; dans lesquels la proportion d'oxyde de manganèse allait en croissant d'un mélange au suivant. Un mélange suffisamment intime est obtenu en précipitant ensemble les deux corps de leurs solutions de chlorure par le carbonate d'ammoniaque et l'ammoniaque. En outre, une calcination vers 1000° se montre également nécessaire.

Les mélanges ont été placés dans les tubes à rodages d'une longue rampe, dans le genre de celle déjà décrite. Comme il a été dit, les mélanges sont soumis dans les tubes à des excitations sensiblement identiques. Dans ces conditions, il est facile de comparer l'éclat des divers mélanges et de fixer approximativement par un nombre, comme on le fait pour l'intensité des raies spectrales, l'intensité de la lumière émise par chacun d'eux.

Le Tableau suivant résume cette expérience :

Tableau de l'optimum MnO — CaO.

Numéros d'ordre.	Poids de MnO.	Poids de CaO.	Intensités.	Couleurs et particularités.
1	100	0	0	
2	31	69	0,5	Points rouge orangé sur fond obscur.
3	29	71	1	»
4	22	78	2	»
5	20	80	3	»
6	13	87	4	»
7	9	91	5	»
8	6	94	6	Rouge orangé dans la masse.
9	3	97	8	»
10	1,3	98,7	8,5	»
11	1,0	99,0	9	»
12	0,55	99,45	10	»
13	0,18	99,82	9,5	»
14	0,10	99,90	9	Rouge un peu plus pâle.
15	0,055	99,945	6	»
16	0,010	99,990	4	Nuance encore un peu plus pâle.
17	0,001	99,999	2	Rose pâle.
18	0,000	100,000	0,5	Bleu.

Ce Tableau démontre l'existence d'un optimum de phosphorescence et d'un optimum unique. L'intensité de la lumière, nulle ou très faible pour les fractions pures, suit une variation continue, en passant par un maximum, pour une très faible teneur en oxyde de manganèse, de l'ordre de 0,5 pour 100 ou $\frac{4}{200}$ qui est l'optimum de phosphorescence du mélange MnO-CaO.

Et l'on observe ce fait surprenant à première vue, que l'addition indéfinie de matière active ne fasse pas croître constamment la lumière, qui diminue au contraire pour

des teneurs trop fortes ⁽¹⁾. Il est curieux de rappeler que ce fait fut longtemps nié par Sir W. Crookes, et qu'il fut l'objet d'une très longue polémique entre ce savant et M. Lecoq de Boisbaudran ⁽²⁾.

Toutes les expériences qui ont été faites sur divers phosphorogènes ont permis de reconnaître que l'existence d'un optimum de phosphorescence est tout à fait général, dans les systèmes binaires formés d'un phosphorogène et d'un diluant. Il a lieu pour des teneurs toujours faibles en phosphorogène, et oscillant entre $\frac{1}{1000}$ et quelques centièmes. La position de l'optimum entre ces limites dépend à la fois du phosphorogène et du diluant.

Au point de vue spectral, les mélanges du Tableau précédent ne présentent pas de variations notables. Le spectre de phosphorescence est sensiblement le même d'un bout à l'autre de la série, sauf pour les quatre derniers tubes, pour lesquels on observe un changement de nuance et de spectre, qui peut être attribué à la combinaison de la couleur orangée due au manganèse au bleu de la phosphorescence de la chaux la plus pure, lorsque la proportion de manganèse devient très faible.

Dans le cas présent, le spectre est continu. Lorsque le spectre de phosphorescence est discontinu, comme dans le cas des terres rares, il arrive que la dilution a pour effet de faire varier l'éclat relatif des bandes ou des groupes de bandes. Dans ces cas, il y a un optimum d'intensité, qui résulte d'une impression visuelle globale. Mais les phosphorogènes de plus en plus dilués manifestent des changements de coloration dus à ce que l'éclat relatif des diverses bandes ne suit pas la même loi de variation avec la dilution.

(1) Cette expérience a fait l'objet d'une Communication à la Société de Physique, séance du 2 mars 1906.

(2) Voir notamment CROOKES, *Comptes rendus*, t. C, p. 1380. — LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CII, p. 1536; t. CIII, p. 113, 468 et 629.

En somme, chaque bande admet son optimum qui lui est propre. M. Urbain a observé, dans les systèmes europium-gadolinium et europium-chaux, des phénomènes de cet ordre. Les mélanges d'oxyde d'euporium et de gadoline riches en euporium (teneur en oxyde d'euporium supérieure à 1 pour 100 du mélange) donnent un spectre formé principalement de bandes rouges et jaunes. Les mélanges plus pauvres en euporium « présentent, outre ces bandes, tout un nouveau spectre aussi intense que le précédent, et comprenant un grand nombre de lignes réparties sur toute l'étendue du spectre visible, et jusqu'à environ la longueur d'onde 400.... Dans les mélanges renfermant de plus faibles teneurs d'euporium, la phosphorescence décroît d'une manière générale, mais plus rapidement pour le premier spectre que pour le second. Un mélange renfermant 6,64 pour 100 d'euporium donne principalement le premier spectre, le second y est à peu près aussi intense que dans un mélange ne renfermant plus que 0,079 pour 100 d'euporium.... Avec la chaux, comme avec la gadoline, l'euporium donne une phosphorescence rouge si la teneur en euporium est forte, rose si la proportion d'euporium est faible. Ces changements de coloration tiennent également à l'existence de deux spectres qui correspondent aussi exactement que possible aux deux spectres de la gadoline eupifère (¹).... » (Se reporter à ce sujet à notre Tableau de spectres de la page 68. Les raies du premier spectre y sont précédés d'un astérisque. Ces descriptions du spectre ont été empruntées au Mémoire de M. Urbain cité en note.)

Des variations spectrales comparables ont été observées par MM. G. Urbain et C. Scal (²) relativement aux fluorures gadolinifères. Ces fluorures présentent un groupe

(¹) G. URBAIN, *Journ. de Chim. phys.*, t. IV, V et VI, 1906, p. 251 et 256.

(²) G. URBAIN et C. SCAL, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 30.

de bandes α dont l'intensité prédomine pour les faibles teneurs, et un groupe β plus intense pour les fortes teneurs.

Ce phénomène, fréquent avec les terres rares, est très intéressant au point de vue spectroscopique. « La dilution met ainsi en évidence dans les spectres de phosphorescence des systèmes de raies qui peuvent être rapprochés des systèmes qu'on observe dans les spectres d'étincelle (1). »

La dilution exerce d'ailleurs une influence tout à fait comparable sur les spectres d'étincelles dus à des mélanges de plusieurs corps. En général, lorsque la teneur d'un des corps dans le mélange va en diminuant, l'éclat des raies qui lui sont dues diminue également, mais ce ne sont pas toujours les raies les plus fortes qui subsistent le plus longtemps. Il arrive souvent que les raies les plus fortes disparaissent les premières, et que les raies ultimes se trouvent être quelques-unes de celles dont l'éclat était faible dans le spectre total.

Ce phénomène de modification du spectre par dilution, étudié d'abord par Hartley, comme méthode possible de dosage d'un élément à l'état de traces dans un mélange, a été observé récemment par M. de Grammont (2) relativement aux spectres d'étincelle des métaux.

Voici donc un de ces points de similitude dont j'ai parlé entre les phosphorescences et les spectres d'étincelle. Dans tous ces cas, la matière émissive est diluée, soit dans un liquide ou un solide (phosphorescence), soit dans un gaz ou dans le vide (spectroscopie usuelle), et les mêmes particularités spectrales se reproduisent dans ces diverses classes de luminescence.

En ce qui concerne plus particulièrement la phosphorescence, nos expériences se résument sous l'énoncé suivant, qui, en raison de sa généralité, peut être considéré comme une loi, la loi de l'optimum.

(1) G. URBAIN et C. SCAL, *loc. cit.*

(2) A. DE GRAMMONT, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1101.

« Lorsque deux corps A et B fonctionnent l'un par rapport à l'autre comme phosphorogène et diluant, le pouvoir phosphorescent du mélange est une fonction continue de la concentration de A dans B; cette fonction passe par un maximum pour une concentration faible de A dans B, généralement de l'ordre de $\frac{1}{100}$, et est minima lorsque A ou B est pur. »

Si l'on se place au point de vue spectral, il faut compléter cette loi par les résultats obtenus par M. Urbain en disant :

« Lorsque l'émission du phosphorogène est constituée par un spectre discontinu, il arrive que chaque raie ou bande se comporte de façon indépendante, et présente l'optimum pour une teneur qui lui est propre. »

Il reste à expliquer ce fait, qui paraît, comme je l'ai déjà dit, *a priori* contradictoire, que l'addition indéfinie de matière active ne fasse pas croître constamment la quantité de lumière rayonnée par la matière.

La suite de ce travail a été dirigée, sur le conseil de M. J. Perrin, vers le but d'éclaircir ce point, qui paraît en effet fondamental.

On pouvait croire en premier lieu que l'optimum dépendait des conditions d'excitation, de température, de dilution, en un mot de conditions extérieures à la matière, et par conséquent résultait de ces conditions et pouvait être expliqué par elles. Le Chapitre suivant contient une série d'expériences qui infirment cette hypothèse. L'optimum résulte donc de propriétés spécifiques des substances phosphorogènes et diluantes.

Dans la deuxième Partie de ce travail, nous analysons avec soin les propriétés respectives du diluant et du phosphorogène, d'après un grand nombre de faits présentés par des expériences antérieures, et par nos expériences personnelles, et la conclusion à laquelle nous sommes amenés nous fournit une explication très simple de la

nécessité de la dilution du phosphorogène. Une vérification expérimentale se montre en accord avec cette théorie, au degré de précision des mesures.

CHAPITRE II.

CONSTANCE DE L'OPTIMUM.

Dans le but de déterminer à quelle cause on devait attribuer l'existence d'optima de phosphorescence, j'ai été amené à rechercher quelles sont les circonstances capables de déplacer l'optimum d'un système phosphorescent donné, d'une certaine concentration à une concentration plus élevée ou plus faible.

Si l'on considère les particules phosphorogènes comme seules lumineuses, il paraissait *a priori* vraisemblable que toute variation dans l'intensité ou la nature du flux excitateur, en faisant varier le nombre de particules phosphorogènes pouvant briller en même temps dans la matière, devait changer la position de l'optimum.

Il semblait possible également que l'optimum soit influencé par la température de la substance, puisqu'on sait que la température modifie le pouvoir de phosphorescence des corps.

Enfin, j'ai recherché également comment varier l'optimum lorsqu'on change la nature de l'ion négatif du diluant.

Ces trois séries d'expériences m'ont conduit à un résultat tout à fait inattendu : l'optimum se montre constant dans de larges limites, pour des variations importantes des trois facteurs que je viens d'énumérer.

I. *Intensité du flux excitateur.* — J'ai fait quelques expériences en faisant varier l'intensité du flux de rayons cathodiques, bombardant une série de chaux manganési-

fères à teneurs variables. de manganèse, dans une rampe analogue à celle qui a été décrite page 11. Il est très facile de faire varier l'intensité du bombardement cathodique. Lorsqu'on vide les tubes cathodiques, en essayant de temps à autre de faire passer la décharge, l'excitation de la substance est inappréciable jusqu'à des pressions de l'ordre du $\frac{1}{10}$ de millimètre. Elle s'accroît ensuite lorsque le vide s'élève, passe par un maximum pour une pression de l'ordre du $\frac{4}{100}$ de millimètre, puis diminue ensuite à nouveau pour s'annuler lorsque la décharge refuse de passer.

J'ai donc suivi la phosphorescence de la série (Mn-Ca) O, depuis la pression de $\frac{1}{10}$ de millimètre, pour laquelle la substance commence à peine à luire, jusqu'à la pression optima. Dans ces conditions, j'ai observé que les substances qui commencent à luire les premières sont le mélange à $\frac{1}{200}$, puis les mélanges qui lui sont juxtaposés, et ainsi de suite progressivement, jusqu'aux deux bouts du tube, à mesure que le vide s'élève, de sorte que, pour toute excitation, l'optimum reste constant, depuis le moment où l'excitation est nulle jusqu'à celui où elle est maxima. J'ai observé le même résultat sur d'autres substances, en particulier le sulfate de calcium manganésifère et le phosphate de calcium manganésifère.

Du reste, j'ai vérifié directement qu'en faisant varier l'intensité du primaire de la bobine d'induction, entre 1 et 35 ampères, et la longueur d'étincelle en dérivation sur le tube entre 1^{mm} et 20^{mm}, l'optimum n'est pas déplacé non plus. Il arrive seulement, pour les fortes intensités, que les matières exposées au rayonnement cathodique sont rapidement chauffées au rouge blanc, et qu'il convient, par conséquent, de ne faire passer la décharge que le temps juste suffisant pour faire l'observation.

Un calcul simple montre que, entre les conditions extrêmes d'excitation qui précèdent, le nombre des cor-

puscules qui tombent, à chaque décharge, sur une surface de matière de 10^{12} , par exemple, prise au centre du faisceau, varie entre

$$10^8 \quad \text{et} \quad 40.10^8.$$

L'optimum ne se déplace pas entre ces limites.

II. *Nature du flux exciteur.* — Certains auteurs ont cru pouvoir mettre en doute la constance de l'optimum lorsque la nature de l'excitation change. En particulier, il semblait que les *sulfures alcalino-terreux*, mélanges très complexes, mais très fortement phosphorescents, et généralement excités par la lumière, admettaient un optimum pour des teneurs beaucoup plus faibles que celui des substances que j'ai étudiées. C'est ainsi que les sulfures de MM. Lénard et Klatt ont été généralement préparés à la concentration de $\frac{1}{10000}$ de phosphorogène, concentration qui, d'après ces auteurs, donne les meilleurs résultats, tout au moins pour les effets de persistance dont ils se sont surtout préoccupés ⁽¹⁾.

J'ai voulu m'assurer si cette extrême dilution est nécessaire par la nature de l'agent exciteur employé (lumière) ou par le mode de préparation particulier à ces sulfures, mélanges complexes qui pourraient bien, en effet, se comporter autrement que les mélanges binaires, ou enfin au mode d'observation, observation de la persistance, et non de l'émission pendant l'excitation.

Pour élucider ces divers points, on a préparé par la méthode de MM. Lénard et Klatt ⁽²⁾ trois sulfures de calcium manganésifères, l'un à 1 pour 100, l'autre à 1 pour 1000, le troisième à 1 pour 10000. Chaque matière a été divisée en deux fractions, dont l'une était sou-

(1) Et l'on verra plus loin que j'ai vérifié qu'il en est bien ainsi.

(2) *Loc. cit.*

mise à l'action des rayons cathodiques, l'autre à l'action des rayons ultra-violet, obtenus en faisant éclater entre deux tiges de fer une étincelle fortement condensée, dont les rayons étaient filtrés par une lame de quartz de 4^{mm} d'épaisseur, pour éviter les rayons de décharge (rayons de Schumann) autres que les rayons ultra-violet.

Pendant l'excitation, l'optimum eut lieu pour la concentration $\frac{1}{100}$, aussi bien pour l'excitation cathodique que pour l'excitation lumineuse (la lumière émise par les sulfures était assez intense pour n'être pas masquée par la diffusion de la lumière incidente, les colorations étant du reste très différentes, rouges pour la lumière émise, blanc violacé pour la lumière incidente). Lorsqu'on arrête brusquement l'excitation, on constate que l'intensité maxima subsiste encore un temps très court pour le mélange au $\frac{1}{100}$, puis passe très vite à $\frac{1}{1000}$, et ensuite à $\frac{1}{10000}$, de sorte que l'optimum de persistance a lieu pour cette teneur très faible, ce qui est donc bien d'accord avec les faits antérieurement observés. Il est important de remarquer que la lumière pour $\frac{1}{100}$ est beaucoup plus belle et plus pure, plus caractéristique du phosphorogène ajouté, que la lumière pour $\frac{1}{10000}$, qui est de nuance beaucoup plus pâle et moins franche que la première. D'une façon générale, les observations pendant l'excitation sont donc à conseiller de préférence lorsqu'on désire obtenir des phosphorescences vives et des spectres intenses (il est alors nécessaire d'employer soit un phosphoroscope, soit les rayons cathodiques). Ainsi, lorsqu'on a affaire à des spectres discontinus (terres rares), les spectres de sulfures purs pendant l'excitation sont également beaucoup plus beaux et plus riches en raies que les spectres de sulfures préparés selon la méthode de M. Lénard et observés pendant la persistance.

II. *Influence de la température.* — Les expériences ont été faites sur les mélanges d'un optimum oxyde de samarium-chaux. Les divers mélanges ont été placés dans les tubes de la rampe à cathodes multiples, chaque tube ayant été plongé dans une petite ampoule de Dewar, contenant de l'air liquide. Lorsque l'équilibre de température a été atteint, on a fait passer la décharge pendant un temps très court, pour ne pas élever notablement la température de la substance. L'optimum n'a pas été déplacé. On a observé seulement un changement de la nuance de phosphorescence, qui est passée du jaune au rouge orangé. Ce changement correspond à des modifications du spectre de phosphorescence. La plus importante consiste en ce que la plupart des raies deviennent beaucoup plus étroites à très basse température (résultat sur lequel je ne m'étendrai pas ici, mais qui doit être rapproché de ceux obtenus par M. J. Becquerel avec les spectres d'absorption discontinus de minéraux renfermant des terres rares).

IV. *Nature de l'ion négatif du diluant.* — J'ai repris les expériences de détermination de l'optimum décrites page 6, pour une série de composés calciques contenant du manganèse. Pour cela, on a préparé à nouveau une quantité suffisante des divers mélanges indiqués à propos de l'optimum $(\text{Mn-Ca})\text{O}$, et chacun de ces mélanges a servi de matière première pour préparer les séries dont je me proposais l'étude. Ces substances sont les suivantes : oxyde, sulfure, sulfate, phosphate, borate. Pour préparer les sulfures, on a traité les oxydes au rouge par un courant d'hydrogène sulfuré pendant 1 heure, puis calciné au rouge vif dans un courant d'hydrogène bien sec, pendant 1 heure également. Les sulfates ont été obtenus en ajoutant une goutte d'acide sulfurique concentré sur chaque oxyde au préalable humecté d'eau,

puis calcination au rouge sombre du résidu de l'évaporation à sec. Pour les phosphates, on a redissous chaque oxyde dans l'acide chlorhydrique, puis précipité chaque solution par de la solution aqueuse de phosphate d'ammoniaque mêlé d'ammoniaque. Les précipités recueillis sur des filtres ont été lavés, séchés et calcinés au rouge. La meilleure méthode de préparation des borates consiste à fondre ensemble les éléments en poids convenables. On a donc fondu ensemble des mélanges de chaque chaux manganésifère et d'acide borique, dont les poids relatifs ont été calculés de façon à former les orthoborates, B^2O^3 , CaO . Ajoutons qu'il suffit de très peu de matière pour faire chaque mesure du pouvoir de phosphorescence, de sorte que chacune des préparations que nous avons faites ne portait jamais sur plus de 1^{dg} ou 2^{dg}. Ceci est avantageux lorsque les matières premières qu'on emploie sont relativement précieuses : c'était le cas pour la chaux pure, qui, nous l'avons vu, avait exigé 2 mois de préparation, et ne doit par conséquent pas être gaspillée.

Voici maintenant les intensités relatives à chaque série :

Poids relatifs des oxydes.		Oxydes.		Sulfures.		Sulfates.		Phosphates.		Borates.	
MnO.	CaO.	Intensités.	Nuances.	Intensités.	Nuances.	Intensités.	Nuances.	Intensités.	Nuances.	Intensités.	Nuances.
100	0	0	»	0	»	1	Points rouges.	0	»	0	»
29	71	1	Point rouge orangé.	0	Verdâtre faible.	5	Beau vert.	2	Rouge sombre.	0	»
3	97	8	Rouge orangé de la masse.	6	Jaune légèrement orangé.	6	»	6	Rouge plus clair.	0	»
1,3	98,7	8,5	»	7	»	7	»	8	Beau rouge vif.	4	Joli rose
1,0	99	9	»	8	Moins orangé.	8	»	9	»	7	»
0,550	99,450	10	»	9	Même couleur.	9,5	»	10	»	8	»
0,180	99,820	9,5	»	8	»	9	»	9	»	4,5	»
0,100	99,900	9	Rouge plus pâle.	7	»	7,5	»	8	»	1	»
0,055	99,945	6	»	5	Mêlé de violet.	7	»	7	»	0,5	Faiblement bleu.
0,010	99,990	1	Encore plus pâle.	4	Le violet domine.	5	»	5	Rose.	0,5	»
0,001	99,999	2	Rose pâle.	3	»	2	»	3	Violet rosé.	0,5	»
0,000	100,000	0,5	Bleu.	2	Violet foncé.	1	Points verts sur fond rose.	2	Violet.	0,5	»

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10



Teneur en pour 100 de MnO dans CaO.

100	3	1	0,5	0,18	0,1	0,005	0,01	0,001	0
-----	---	---	-----	------	-----	-------	------	-------	---

Fig. 4. — Détermination d'un optimum.

La figure 4, qui est la photographie du tube contenant la série sulfates en activité, donne une idée de la répartition des intensités dans ces expériences.

On remarque dans le Tableau précédent ce fait très intéressant que l'optimum ne dépend que de la proportion relative des oxydes de manganèse et de calcium dans chaque composé étudié. La proportion optima est en effet pour tous ces corps de 0,55 pour 100 d'oxyde de manganèse. Cette teneur correspond à une concentration approximative de 1^{mol} de MnO pour 254^{mol} CaO ⁽¹⁾.

Les mêmes déterminations ont été refaites en diluant le samarium dans trois composés calciques différents, et ces nouvelles expériences ont abouti aux mêmes conclusions. Il se trouve du reste par hasard que la proportion optima est la même pour le samarium que pour le manganèse; mais ce n'est là qu'une coïncidence. Le système chrome-alumine, notamment, présente l'optimum pour des teneurs de l'ordre du $\frac{1}{1000}$. Voici maintenant le Tableau des résultats relatifs au samarium :

(1) L. BRÜNINGHAUS, *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 839; *Radium*, 1907, p. 416.

Poids relatifs des oxydes.		Oxydes.		Sulfures.		Sulfates.	
Sm ² O ³ .	Ca O.	Intensités.	Nuances.	Intensités.	Nuances.	Intensités.	Nuances.
100	0	0	»	0	»	0	»
29	71	4	Rose jaunâtre.	4	Jaune verdâtre.	4	Rouge vif.
3	97	7	Jaune orangé.	7	»	7	»
1,3	98,7	9,5	»	9	»	8	»
1	99	9,5	»	9,5	»	9	»
0,55	99,45	10	»	10	»	10	»
0,18	99,82	8	»	8	»	8	»
0,10	99,9	6	Rose jaunâtre.	6	»	6	»
0,055	99,945	4	Rose violacé.	4	Jaune violacé.	5	Rouge plus clair.
0,01	99,99	2	Rose plus clair.	2	Plus violet.	3	Rose. Points verts.
0,001	99,999	1	Blanc violacé.	1	»	1	Vert avec lueurs roses.
0,000	100,000	1	Bleu violet.	1	Violet sombre.	2	Vert assez intense (1).

(1) Coloration verte due à une trace de manganèse dans la chaux.

De tous les faits exposés dans ce Chapitre découlent quelques conclusions importantes au point de vue de la loi de l'optimum.

On pouvait croire que les phénomènes d'optimum résultaient d'une *insuffisance d'excitation* (ce qui aurait enlevé à ces phénomènes beaucoup de leur intérêt) due, soit à une insuffisance de flux excitateur, soit à un échauffement de la matière nuisible à la phosphorescence (nous analyserons plus loin en détail ces hypothèses). Les trois premières expériences montrent que l'optimum ne dépend pas de causes en quelque sorte accidentelles, mais résulte à coup sûr de propriétés des corps qui constituent la matière phosphorescente. L'étude de ces propriétés fera pour cette raison l'objet de la suite de ce travail.

La quatrième expérience montre que la matière active se chiffre par nombre de molécules et non par poids absolu de matière, et il semble en résulter que les centres d'émission de la lumière sont les molécules phosphorogènes et non tout autre édifice plus ou moins compliqué. Nous aurons à reprendre également cette dernière hypothèse par la suite.

DEUXIÈME PARTIE.

Phosphorogènes et diluants.

CHAPITRE I.

ROLE DISSOLVANT DU DILUANT. L'HYPOTHÈSE DE L'IONISATION.

M. Lecoq de Boisbaudran avait émis l'hypothèse que les corps phosphorescents sont des dissolutions solides

d'un phosphorogène dans un diluant. Les faits qui vont suivre s'accordent bien avec cette hypothèse.

Il est d'abord certain qu'une simple juxtaposition des deux corps ne suffit pas pour donner un mélange phosphorescent. J'ai fait, pour le montrer, l'expérience suivante :

J'ai pris de l'oxyde de manganèse et de la chaux, calcinés séparément au rouge vif, puis j'ai longuement trituré au mortier la chaux avec $\frac{1}{100}$ de l'oxyde de manganèse. La poudre obtenue n'a pas été phosphorescente aux rayons cathodiques.

J'ai refait la même expérience avec l'oxyde de bismuth et la chaux, avec le même résultat.

Au contraire, les mélanges bien phosphorescents sont obtenus par précipitation des deux corps ensemble dans une même liqueur, ou encore en arrosant le diluant, par exemple la chaux, d'un volume convenable d'une liqueur titrée d'un sel du phosphorogène, ce qui revient à peu près au même, la poudre étant ensuite soumise à une forte calcination. (Dans ces conditions, la chaux manganésifère a une très vive phosphorescence rouge orangé, tandis que la chaux bismuthifère donne une superbe phosphorescence violette.)

La calcination paraît avoir un double rôle : 1° avant la calcination les deux substances du précipité ne sont encore que juxtaposées. En somme, on a des petits cristaux de carbonate de chaux (dans l'exemple choisi), auxquels sont collés par place des grains imperceptibles d'oxyde ou de carbonate de manganèse ⁽¹⁾. Ce n'est pas encore une dissolution. Une forte calcination permet aux deux substances de diffuser l'une dans l'autre, et de constituer, au moins en certains points, l'état de dissolution. La poudre d'oxyde de manganèse et de chaux pulvérisés ensemble *après calcination* séparée n'est, nous l'avons vu, pas

(1) Il est facile de s'en rendre compte au microscope.

phosphorescente. Si maintenant on recalcine, *après la pulvérisation*, la matière est cette fois phosphorescente en rouge orangé.

2° Une chaux manganésifère, abandonnée à elle-même un certain temps, perd sa capacité de phosphorescence. Une nouvelle calcination la lui rend. Cet effet est différent du précédent. La chaux absorbe lentement de l'eau de l'atmosphère, et la présence de traces d'eau paraît nuire à la phosphorescence des corps ⁽¹⁾. C'est pourquoi une recalcination est nécessaire.

En vertu de l'hypothèse de M. Lecoq de Boisbaudran, nous devons nous attendre à ce qu'un phosphorogène donné soit plus ou moins actif dans tel ou tel diluant selon que sa solubilité y est plus ou moins facile.

Je me suis demandé si la solubilité suffit à interpréter les résultats obtenus en mélangeant un phosphorogène avec divers diluants.

Il paraît probable que la diffusion de deux solides l'un dans l'autre sous l'action de la chaleur sera d'autant plus facile que ces deux corps présenteront de plus étroites relations d'isomorphisme, l'isomorphisme étant pour les cristaux l'équivalent de la solubilité en toute proportion d'un solide dans un liquide, ou de deux liquides entre eux. L'isomorphisme résultant lui-même d'analogies chimiques, ceci revient à dire que les systèmes phosphorescents les meilleurs devront être formés de phosphorogènes et diluants chimiquement voisins, ou tout au moins présentant des analogies. L'étude que j'ai faite à ce sujet semble, on va le voir, assez d'accord avec cette prévision.

Nous citons dans le Chapitre suivant un grand nombre de phosphorogènes et de diluants, à peu près tous ceux

(1) Tout au moins de ceux que nous étudions actuellement. Cette action nocive de l'eau ne paraît pas le fait d'un liquide quelconque. Un sulfure à phosphorescence violette sous l'action de la lumière est tout aussi phosphorescent après avoir été mouillé d'éther.

qu'on connaît, tout au moins à l'état solide (on voudra bien se reporter à cette liste).

Il ne faudrait pas croire que tous ces phosphorogènes et tous ces diluants mélangés deux à deux donneraient chaque fois un produit bien phosphorescent. Au contraire ce résultat est plutôt l'exception, et ne peut être obtenu le plus souvent qu'après des tâtonnements. D'ordinaire, lorsqu'on précipite ensemble une trace d'un phosphorogène quelconque avec un diluant quelconque, et qu'on calcine le précipité, on n'obtient qu'un mélange faiblement phosphorescent, à nuance mal définie. Parfois seulement, le phosphorogène et le diluant semblent se convenir particulièrement bien, et le produit résultant rend une vive lumière, de nuance extrêmement pure, en même temps que la réaction présente une grande sensibilité.

Quelles circonstances doivent-elles être réunies, pour que ce dernier résultat soit obtenu?

Citons quelques systèmes binaires particulièrement brillants et sensibles : parmi les terres rares, on sait que les corps suivants, praséodyme, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, erbium, dilués dans la chaux, le sulfate ou le fluorure de calcium, dans la gadoline ou le sulfate de gadolinium, dans l'yttria ou le sulfate d'yttria, ou enfin dans l'alumine, développent dans tous ces corps des phosphorescences extrêmement vives, à nuances très pures, et à magnifiques spectres très caractéristiques. Parmi les éléments usuels, il faut citer le bismuth et le manganèse, comme donnant des phosphorescences particulièrement intenses avec la chaux, le sulfure ou le sulfate de calcium et encore avec le sulfate de zinc ou de magnésium pour le manganèse, avec les sulfates de strontium, de baryum ou d'yttrium pour le bismuth (¹).

(¹) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1680; t. CV, p. 45, 261, 347; t. CVII, p. 468.

Une superbe phosphorescence est donnée par l'alumine chromifère fortement calcinée.

Le cuivre donne dans la chaux une très belle lumière verte; la phosphorescence du fer dans la chaux est un peu moins vive ⁽¹⁾; le chrome donne dans la chaux une phosphorescence modérée ⁽¹⁾.

Enfin j'ai essayé de diluer dans la chaux ou le sulfure de calcium un grand nombre de corps, et parmi ceux-ci, outre les résultats déjà obtenus par M. Lecoq de Boisbaudran, j'ai observé que l'arsenic et surtout l'antimoine sont très lumineux dans la chaux, tandis que je n'ai pu obtenir de phosphorescences nettes avec les corps suivants, dilués dans la chaux, nickel, cobalt, argent, or, platine. Dans le sulfure de calcium, j'ai observé de très belles phosphorescences avec l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le cuivre et l'argent.

J'ajouterai que M. Lecoq de Boisbaudran a montré que le manganèse ne communique pas de phosphorescence sensible à l'oxyde de zinc ⁽²⁾.

Interprétons tous ces résultats. Parmi les substances vivement phosphorescentes, nous remarquons que le sesquioxyde de chrome est isomorphe de l'alumine, que les diverses terres rares sont isomorphes entre elles et par conséquent avec l'yttria et la gadoline, et de même pour les sulfates; que les mêmes corps, ainsi que le bismuth qui leur est isomorphe, ont des propriétés intermédiaires entre l'alumine et la chaux et présentent divers degrés de parenté avec ces deux corps; que l'oxyde de manganèse forme avec la chaux un grand nombre de sels doubles et accompagne celle-ci dans toutes ses réactions, les sels manganeux étant parfois isomorphes avec les sels de chaux; que l'oxyde d'antimoine et l'oxyde de bismuth sont cer-

(1) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CV, p. 1228, 1386.

(2) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CIII, p. 468.

tainement solubles dans la chaux, avec laquelle ils forment des composés définis; enfin que l'oxyde de cuivre et l'oxyde de fer sont solubles dans la chaux, et cristallisent avec elle au four électrique ⁽¹⁾. On connaît en outre des sulfates doubles de manganèse et de zinc, de manganèse et de magnésium; le sulfate de bismuth cristallise très certainement avec le sulfate d'yttria et avec les sulfates de baryum et de strontium, comme les terres rares dont il se rapproche beaucoup, comme l'a montré M. G. Urbain ⁽²⁾.

Ainsi, les conditions d'isomorphisme et de parenté chimique expliquent bien les vives phosphorescences obtenues, par la nécessité d'une bonne dissolution solide, tout au moins en ce qui concerne les oxydes et les sulfates qui ont été essayés.

Pour les sulfures, les plus beaux résultats que j'aie pu obtenir sont fournis par l'antimoine, le bismuth, le manganèse, le cuivre, l'argent et l'arsenic. Remarquons que ces sulfures se combinent tous plus ou moins facilement avec les sulfures alcalins, pour donner des sulfures doubles, et il est admissible que cette capacité de combinaison subsiste en partie avec le sulfure de calcium, tout au moins lorsque les sulfures métalliques sont à l'état de traces. On connaît en particulier un sulfure double de cuivre et de calcium ⁽³⁾.

On peut croire en outre que les corps très vivement phosphorescents sous l'action de la lumière, obtenus en additionnant à des sulfures alcalino-terreux contenant ces divers phosphorogènes de petites quantités de sels alcalins, tiennent à l'accroissement de solubilité qui résulte de la formation de traces de sulfures alcalins, dans lesquels

(1) MOISSAN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 7^e série, t. XXVI, 1902, p. 287; *Comptes rendus*, t. CXV, 1892, p. 1034.

(2) G. URBAIN, *Journ. de Chim. phys.*, t. IV, p. 105 et suivantes.

(3) BERTHIER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXII, 1823, p. 237.

ces phosphorogènes, d'une part, et le sulfure de calcium de l'autre, se dissolvent. C'est ainsi que j'ai observé un accroissement sensible de persistance, en ajoutant des doses croissantes de carbonate de soude à un oxyde de calcium manganésifère au $\frac{1}{200}$, traité ensuite par l'hydrogène sulfuré et l'hydrogène.

Le Tableau suivant résume cette expérience :

Poids de CO_3Na^2 pour 100.	Durée de la persistance.
0	10 secondes.
0,01	18 »
0,1	19 »
0,25	20 »
0,5	23 »
1	63 »
2	138 »
5	82 »

Nous voyons que la persistance après l'excitation se trouve notablement accrue par la présence de 2 pour 100 environ de carbonate de soude, mais nous voyons aussi qu'un excès de carbonate de soude agit en sens inverse. Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin.

Il est à noter que le carbonate de soude n'agit pas du tout de la même façon sur le système MnO-CaO , probablement parce qu'il ne résulte de sa présence aucun accroissement de solubilité.

Pour les faibles teneurs (jusqu'à 2 pour 100), on n'observe pas de variation sensible dans la phosphorescence, ou dans la persistance de ces substances. Lorsque la teneur en carbonate de soude augmente encore, la phosphorescence et la persistance vont en diminuant.

Un mécanisme analogue à celui des sulfures intervient certainement avec le système manganèse-alumine, étudié par M. Lecoq de Boisbaudran. Cet auteur n'a pu obtenir de produit phosphorescent en calcinant un mélange d'oxyde de manganèse et d'alumine précipités ensemble.

Au contraire, l'addition de quelques centièmes de potasse a donné un produit très lumineux. Or la potasse se combine aussi bien à l'oxyde de manganèse qu'à l'alumine (manganate de potasse et aluminat de potasse) et constitue donc l'intermédiaire indispensable à une bonne solubilité. Au contraire, avec le chrome, bien soluble par lui-même dans l'alumine, l'alcali se montre plus nuisible qu'utile (1).

De tous ces faits découle à coup sûr que toute circonstance ayant pour effet d'accroître la solubilité du phosphogène dans le diluant favorise, toutes choses égales d'ailleurs, la phosphorescence.

Mais le coefficient de solubilité, facteur si important, est-il le seul? Il ne semble pas. Il existe en effet des dissolutions solides de corps qui sont manifestement de bons phosphorogènes, et qui pourtant ne sont pas phosphorescentes. Ainsi, on connaît le pouvoir dissolvant du borax pour les oxydes métalliques. On devait s'attendre à ce que des perles de borax manganésifères, qui constituent des dissolutions solides, parfaites, présentent de belles phosphorescences. Pour le vérifier, j'ai préparé des mélanges de borax et d'oxyde de manganèse, aux teneurs suivantes : $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{10000}$. Les perles obtenues n'ont manifesté aucune phosphorescence aux rayons cathodiques. D'autre part, les verres, qui dissolvent également très bien les oxydes, donnent des phosphorescences qui sont toujours bien moins intenses que celles des oxydes ou sulfures alcalino-terreux, par exemple. Enfin, d'autres substances facilement fusibles, telles que chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure de calcium, nitrate de potasse, nitrate de calcium, que j'ai également essayés, en y dissolvant de l'oxyde de manganèse, ne manifestent non plus que des phosphorescences insignifiantes.

(1) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CV, p. 261; t. CVII, p. 468 et 490.

On pourrait induire de ces résultats que pour tous ces corps la dissolution est trop parfaite, et qu'il ne faut pas que le phosphorogène soit trop intimement dissous. Mais un grand nombre de faits empêchent de regarder cette hypothèse comme valable. Les fluorines aux si belles phosphorescences sont souvent d'une limpidité parfaite. De même, certains spaths, certaines blendes naturelles, les rubis, certains diamants montrent la même homogénéité que les verres, et cependant des phosphorescences parfois exceptionnellement vives.

Le pouvoir dissolvant du diluant est donc une condition nécessaire, mais non suffisante pour obtenir une vive phosphorescence.

Quelle condition doit-elle être ajoutée à celle-ci? Autrement dit, quelles sont les propriétés communes aux bons diluants, outre leur pouvoir dissolvant, et quelles propriétés sont-elles communes à ceux des bons dissolvants (borax) qui se comportent comme de mauvais diluants?

Remarquons que les sels alcalins et alcalino-terreux facilement fusibles, tels que le borax et les autres sels que nous avons déjà cités, sont aussi des corps bons conducteurs du courant électrique à des températures relativement basses.

Au contraire, on sait que les oxydes alcalino-terreux doivent être portés à des températures très élevées pour acquérir une conductibilité notable, et les sulfures alcalino-terreux sont des isolants presque aussi bons que le quartz⁽¹⁾.

Enfin, les verres, qui ont des propriétés intermédiaires, comme conductibilité et comme composition entre ces deux séries de corps, ne sont également ni de très bons, ni de très mauvais diluants.

(¹) P. LÉNARD et SEM SÆRLAND, *Ann. der Phys.*, t. XXVIII, 1909, p. 476.

D'une façon générale, toutes les circonstances qui diminuent la résistance électrique du diluant diminuent également la phosphorescence. Je citerai parmi celles-ci :

1° L'addition de trop grandes quantités de fondant aux sulfures. Nous en avons vu l'effet un peu plus haut.

2° L'échauffement des matières phosphorescentes : à partir d'une certaine température, variable pour chaque substance, mais généralement voisine du rouge, la substance cesse de luire, et ce fait paraît attribuable à un accroissement de conductibilité de la substance.

3° L'humidité, dont toutes les poudres sont si avides, et qui accroît dans des proportions considérables leur conductibilité; ceci explique la nécessité des calcinations avant l'emploi de tous les corps pulvérulents. Ainsi, j'ai pu observer que de la chaux manganésifère, qui avait été abandonnée depuis longtemps dans un flacon bouché, même calcinée quelques minutes vers 500°, est encore assez conductrice pour que, étalée en couche de 2^{mm} d'épaisseur entre deux feuilles d'étain, suivant une surface d'environ 5^{cm}², le système manifeste une conductibilité mesurable, de l'ordre de 100 ohms, à la température ordinaire, par la méthode de Kohlrauch (pont à corde et téléphone). Au contraire, la même chaux, ayant été calcinée au rouge vif, et l'expérience ayant été disposée dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, n'a plus donné trace de conductibilité, par la même méthode.

Ainsi se trouve établie la proposition suivante, qui cette fois paraît tout à fait générale : *Si l'on se place au point de vue de l'état physique des corps qui constituent toute substance phosphorescente, on peut dire que les substances phosphorescentes sont des dissolutions solides de phosphorogènes dans des diluants électriquement isolants.*

L'hypothèse de l'ionisation électrolytique. — Les

diluants sont des isolants. En outre, certains d'entre eux, comme la fluorine ou les verres, ont un pouvoir inducteur élevé, et il était naturel de songer à établir une sorte de parallélisme entre ces dissolutions solides et les dissolutions des sels dans l'eau. En particulier, on pouvait penser que les traces de phosphorogènes dissous se trouvaient dans le diluant à l'état d'ions, provenant d'une dissociation électrolytique, analogue à celle que subissent les sels dans l'eau. Et cette hypothèse fut, en effet, émise à plusieurs reprises par différents auteurs.

M. G. Urbain, notamment, avait observé que les spectres de phosphorescences excitées dans certaines solutions aqueuses par l'étincelle renversée (dispositif de M. Lecoq de Boisbaudran) sont caractéristiques des ions du phosphorogène dissous. Ainsi les solutions aqueuses de sels d'euporium ou de terbium ont des spectres qui ne dépendent pas du radical acide du sel, mais presque uniquement des ions Eu et Tb. De même, encore, les sels manganeux ont dans les mêmes conditions un même spectre, attribuable à l'ion Mn, tandis que les permanganates présentent un spectre totalement différent, qui paraît dû à la présence de l'ion MnO^4 (¹).

Il est vrai que la fluorescence par étincelle renversée sur solution aqueuse peut ne pas être le même phénomène que la phosphorescence cathodique de solutions solides. Mais il faut ajouter que MM. J. Perrin et G. Urbain ont encore observé les mêmes spectres que précédemment en soumettant, aux rayons cathodiques, des solutions de sulfate d'euporium et de sulfate de terbium, dans l'acide sulfurique pur.

Et, en outre, les phosphorescences des terres rares dans les dissolvants les plus divers se ressemblent assez (voir notre Tableau de la page 63) pour qu'on puisse admettre

(¹) G. URBAIN, *Journ. de Chim. phys.*, t. IV, 1906.

que ces spectres sont dus aux ions, et pour qu'on puisse imputer les modifications spectrales au diluant.

Il y avait donc tout un ensemble de présomptions en faveur de la dissociation partielle ou totale en ions du phosphorogène dissous, et je me suis proposé de tenter une vérification directe de cette hypothèse. Si celle-ci était exacte, à un maximum de phosphorescence devait correspondre un maximum d'ionisation et par conséquent de conductibilité de la substance. La conductibilité, comme la phosphorescence, très faible pour le phosphorogène ou le diluant purs, devait croître d'une façon continue et notablement, lorsqu'au diluant pur on ajoute des doses croissantes de phosphorogène, passer par un maximum pour la teneur correspondant à l'optimum de phosphorescence, puis décroître pour des teneurs plus fortes. C'est du reste de cette façon que varie, en fonction de la dilution, la conductibilité des sels ou acides dissous dans l'eau.

Pour cette recherche, on a dû s'adresser à des diluants pas trop isolants et assez facilement fusibles, comme les verres, les oxydes alcalino-terreux, très réfractaires, offrant à des mesures de conductibilités des difficultés insurmontables avec les moyens dont je disposais, tandis que les diluants très fusibles et bons conducteurs sont, nous l'avons déjà dit, incapables de devenir phosphorescents par addition de phosphorogènes.

Les phosphorescences des verres, sans être aussi intenses que celle de la chaux, sont pourtant assez jolies et assez nettes. La phosphorescence observée avec le manganèse est généralement verte, et, parmi les verres essayés, le verre de Bohême a donné les meilleurs résultats.

On a choisi un verre de Bohême de composition moyenne, qu'on a préparé à partir de la silice pure, le carbonate de potasse pur et de la chaux de tête d'un fractionnement de nitrate analogue à celui qui a été décrit page 12. Les trois

corps ont été pris dans les proportions :

SiO^2	200
CO^3K^2	64
CO^3Ca	45,96

Le verre résultant était assez pur pour n'être pas phosphorescent. On a préparé 100^g environ de ce verre. Le mélange, pulvérisé avec soin, a été d'abord fritté au four à moufle dans une capsule de platine.

On a préparé, en outre, de la même façon un verre, dans lequel la chaux était intégralement remplacée par de l'oxyde de manganèse, d'après les proportions :

SiO^2	200
CO^3K^2	64
MnO	34

Puis on a fait une série de mélanges dont chacun était obtenu en diluant une partie du mélange précédent dans une partie de verre de Bohême pur, le mélange initial étant le verre au manganèse pur :

			Pour 100.
1.....	Verre au manganèse pur.		100
2.....	5 ^g verre au manganèse.	5 ^g verre à la chaux	50
3.....	5 mélange 50 pour 100.	5 »	33
4.....	5 » 33 »	5 »	14
5.....	5 » 14 »	5 »	6
6.....	5 » 6 »	5 »	3
7.....	5 » 3 »	5 »	1,6
8.....	5 » 1,6 »	5 »	0,8
9.....	5 » 0,8 »	5 »	0,4
10.....	5 » 0,4 »	5 »	0,2
11.....	5 » 0,2 »	5 »	0,1
12.....	Verre à la chaux pur		0

Chaque mélange, une fois pesé, était finement pulvérisé, et une partie de la matière obtenue servait à préparer le mélange suivant, par pulvérisation très intime avec la quantité voulue de verre à la chaux.

La série de ces poudres était destinée à donner, par fusion, les verres devant servir aux mesures de conductibilité. Après ces mesures, un échantillon de chaque verre était introduit dans l'ordre, dans les tubes de la rampe à optimum, et l'optimum était déterminé.

Mesures des conductibilités. — J'ai rencontré dans ces mesures de très grosses difficultés. J'ai dû opérer à température aussi peu élevée que possible. En effet, à haute température, toutes les substances présentent une ionisation notable, et l'ionisation des éléments du verre risquait de masquer celle des petites quantités de silicate de manganèse, dont il fallait déterminer le maximum d'ionisation.

Mais, à froid, la résistance des verres est considérable, de l'ordre de 10^{15} ohms à 15° , et ne pouvait être mesurée par les moyens dont je disposais. Vers 200° , la résistance spécifique est encore énorme, et il fallait, pour avoir une sensibilité suffisante, étudier la matière en couches très minces. Vu le grand nombre des mesures à faire, il me fallait, d'autre part, un procédé plus expéditif que celui qui aurait consisté à tailler des lames minces des verres étudiés, dont on aurait argenté les deux faces.

J'ai songé d'abord à fondre une goutte de verre entre deux boucles de platine disposées parallèlement, et théoriquement aussi rapprochées que l'on voudrait; procédé avantageux au point de vue de la sensibilité et au point de vue des contacts, qui sont bons dans ces conditions, le verre fondu mouillant bien le platine. Mais, sous les faibles épaisseurs prises, en fait $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$ de millimètre, une erreur de 50 pour 100, et même de 100 pour 100, est bientôt faite, car, aussi rigide que soit l'appareil, il est toujours sujet à des déformations de cet ordre, en partie parce que, pendant le façonnage de la perle au chalumeau, le platine plus ou moins ramolli se déforme à coup sûr, de sorte que ce dispositif dut être abandonné,

Après de nombreux tâtonnements, je m'arrêtai au dispositif suivant : un petit creuset de platine à fond rond est percé en son sommet d'un trou ; on choisit une tige de platine de diamètre légèrement inférieur à celui du

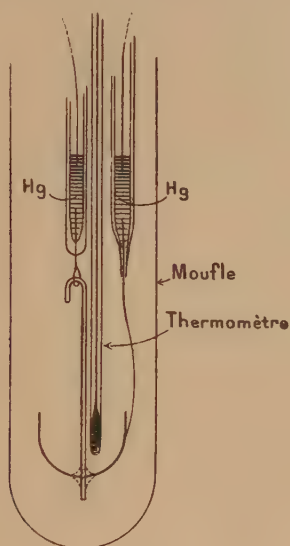


Fig. 5.

trou ; on fond un peu de verre sur le trou du creuset, puis on y introduit l'extrémité de la tige de platine, au préalable bien mouillée du même verre fondu. J'ai fait un grand nombre d'essais avec cet appareil, et l'expérience a montré que, dans ces conditions, la tige de platine se centre assez bien, de sorte qu'on mesure ainsi la résistance de la couche très mince de verre comprise entre les deux électrodes concentriques. On a donc de la sorte un système d'électrodes indéformables, et à distance constante (si la tige est bien calibrée), réalisé automatiquement. En fait, les nombres obtenus par ce dispositif ont présenté une concordance suffisante pour les conclusions que je désirais en tirer,

Les mesures ont été faites à 218° , dans un thermostat formé d'un moufle plongeant dans la vapeur de naphthaline bouillante. Les deux électrodes étaient supportées par deux tubes de verre munis de fils de platine et de mercure pour les contacts. La tige de platine formant l'électrode centrale se terminait en crochet, qui s'accrochait simplement à la bouche de platine d'un des tubes. Le creuset de platine était, d'autre part, soudé à un fil, qui était introduit dans le tube capillaire terminant, à cet effet, l'autre tube et pénétrait dans le mercure y contenu. Une expérience à blanc a montré que la vapeur de mercure qui pouvait se dégager du tube capillaire ne donnait pas à l'air du moufle une conductibilité appréciable. Enfin, un thermomètre à mercure permettait de contrôler la fixité de la température et d'éviter les surchauffes, qui se produisent assez facilement avec la naphthaline, si l'on n'y prend pas garde.

Aux premières mesures est apparue une difficulté tenant à des phénomènes analogues à une polarisation et dont résultait un accroissement très rapide de la résistance en circuit fermé sur 200 volts, par exemple, et sur un galvanomètre. Ces polarisations apparentes des verres ont du reste été déjà signalées par Warburg (1).

J'ai d'abord pensé y remédier en adaptant à ce cas particulier la méthode du pont de Kohlrausch à courant alternatif et téléphone, mais cette méthode de zéro donne une sensibilité insuffisante et il faudrait, pour que les mesures deviennent possibles, approcher le point de ramollissement du verre. Et, autre inconvénient plus grave encore, le passage dans la perle à grande résistance d'un courant alternatif à haut voltage élève la température de la perle, de façon certaine mais non mesurable, et enlève aux mesures toute régularité et toute certitude, vu la rapide

(1) WARBURG, *Berichte der naturforschenden Gesellschaft zu Friburg*, t. VIII, 1884, p. 2.

variation de la conductibilité des verres avec la température.

Je me suis finalement arrêté au dispositif suivant : on met en série un galvanomètre à cadre mobile faiblement amorti, la perle, un voltmètre et une batterie de 100 accumulateurs. On établit le contact à la main un temps très court, et on observe l'impulsion du galvanomètre. On recommence en renversant les pôles de la batterie. On peut faire de la sorte 10 et même 20 lectures de suite, sans observer de polarisation sensible, la pseudo-polarisation produite étant insignifiante dans ces conditions, vu la petitesse et le peu de durée des courants, et ne pouvant devenir notable, puisque le sens du courant est constamment renversé.

Mesures. — Dans la crainte de quelque incertitude sur les pesées des éléments constituant les verres, j'ai fait, tout d'abord, une série de mesures préalables, pour voir si un léger excès de l'un de ces constituants modifie notablement la conductibilité du verre. Ces mesures ont porté :

1° Sur le verre de Bohême dont la composition est donnée plus haut;

2° Sur le verre de Bohême contenant en excès 1 pour 100 de silice;

3° Sur le verre de Bohême contenant en excès 1 pour 100 de carbonate de calcium;

4° Sur le verre de Bohême contenant en excès 1 pour 100 de carbonate de potasse.

On a préparé ces mélanges par pesée, pulvérisation très soignée, frittage au moufle et nouvelle pulvérisation.

Une prise d'essai de la poudre résultante était placée dans le creuset à trou, fermé d'un couvercle de platine, et le verre était maintenu en fusion 30 minutes, sur un chalumeau à gaz et air comprimé. Après quoi on installait l'électrode centrale, ainsi que je l'ai déjà expliqué.

Voici les résultats obtenus, en divisions de l'échelle mesurant la déviation du spot du galvanomètre.

1° Verre de Bohême, mélange initial :

Température 218°,8. Différence de potentiel 200 volts.

Déviation

4,0	2,8
4,2	3,8
3,0	2,3
3,1	3,0

Valeur moyenne 3,3, à 15 pour 100 près. Et je me suis estimé très heureux de pouvoir grouper mes mesures avec une erreur apparente pas plus grande que 15 pour 100, en raison des grandes difficultés de ces mesures.

Pour ces mesures, la matière n'a été changée que deux fois. C'est-à-dire que la même matière a servi à faire quatre mesures, avant chacune desquelles le verre était refondu et la tige centrale retirée et remise en place, pour vérifier son bon centrage automatique.

2° Bohême additionné de 1 pour 100 de silice :

Déviation

3,0	2,5
3,0	5,2
4,8	3,6

3° Bohême additionné de 1 pour 100 de carbonate de calcium :

2,5.

4° Bohême additionné de 1 pour 100 de carbonate de potassium :

3,8.

On voit que l'excès de 1 pour 100 de l'un des constituants du verre ne modifie pas la conductibilité de façon qui surpasse les erreurs d'expérience.

Ce point établi, j'ai pu faire les mesures définitives sur

les 12 mélanges préparés plus haut. Voici le Tableau résumé de ces mesures :

Teneur en verre au manganèse.	Déviation trouvée (en changeant chaque fois le verre).	Moyennes.
pour 100.		
0.	2,9- 2,5- 2,3-2,5	2,55
0,1.	2,9- 3,2- 3,2	3,10
0,2.	2,0- 2,2- 2,2-2,2	2,15
0,4.	2,5- 3,0- 2,5-2,6-2,3	2,58
0,8.	2,6- 2,5	2,55
1,6.	2,3- 2,3- 3,1-3,3-2,6	2,70
3,0.	4,0- 3,4- 3,1	3,50
6,0.	3,2- 3,2- 2,8-3,2-3,2-2,5	3,01
14,0.	3,0- 4,8- 4,7	4,16
33,0.	4,2- 4,0- 5,3-4,8	4,57
50,0.	4,9- 9,0- 6,0-6,0-5,9	6,36
100,0.	22,0-10,0-25,0	19,00

On constate dans le Tableau des moyennes une régularité assez nette d'accroissement de la conductibilité, sans maximum intermédiaire. Pourtant, avant de conclure, j'ai cru devoir faire encore une nouvelle série de mesures plus soignées et plus nombreuses que les précédentes, en m'attachant à l'étude de trois mélanges seulement : le Bohême pur, le mélange qui manifeste la phosphorescence optima, et enfin le verre au manganèse pur. Le Tableau précédent manifeste, en effet, une certaine irrégularité dans les mesures, et pour la dernière fraction, en particulier, on passe de 10 à 22 et à 25. Il fallait être certain que ces erreurs sont purement accidentelles.

1° *Mesures sur le mélange du verre de Bohême pur.*

— Première prise d'essai, chauffée 30 minutes au chalumeau :

Première mesure..... 3,3

La perle est refondue.

Deuxième mesure..... 3,2

Deuxième prise d'essai, chauffée 30 minutes :

	Fusion de la perle.
Première mesure.....	3,3
Deuxième »	3,8
Troisième »	3,7

Troisième prise d'essai, chauffée 30 minutes :

	Fusion de la perle.
Première mesure.....	4,5
Deuxième »	5,5
Troisième »	3,8

Après une ou deux fusions, la perle se montrait toujours plus ou moins dévitrifiée et brunie par endroits. J'ai crain, là, une cause d'erreur, et j'ai cherché à éviter ces altérations. Pour cela, j'ai d'abord filtré sur du coton le gaz et l'air alimentant le chalumeau. Voici une mesure faite dans ces conditions :

Quatrième prise d'essai, chauffée 30 minutes :

Première mesure.....	4,3
----------------------	-----

Mais la dévitrification s'est quand même produite. Alors, dans le but de protéger le verre contre l'arrivée directe des gaz de la flamme, j'ai disposé le petit creuset de platine dans un second légèrement plus grand et de même forme. Dans ces conditions, la dévitrification et le brunissement ne se sont plus produits, pendant le modelage de la perle (pour les fortes teneurs, à partir de 25 pour 100, cette précaution s'est montrée inutile, et n'a plus été prise).

	Fusion de la perle.
Deuxième mesure.....	5,3
Troisième . »	4,9

Cinquième prise d'essai, chauffée 30 minutes :

	Fusion de la perle.
Première mesure.....	2,9
Deuxième »	2,3
Troisième »	3,1
Quatrième »	5,0

Valeurs les mieux groupées :

3,3.....	5,5
3,2.....	5,3
3,3.....	4,9
3,8.....	4,5
3,7.....	5,0
3,8	
2,9	
3,1	

Moyenne : 3,3

Moyenne : 5,0

3,3 me paraît plus probable, en raison des premiers résultats. Dans tous les cas, on peut dire, sans crainte d'erreur, que la déviation est comprise entre les limites 3,3 et 5,0.

2° *Mesures sur les verres à l'optimum.* — La série des verres, introduits dans la rampe à optimum, a manifesté l'optimum pour les verres de concentration 6 pour 100 et 3 pour 100, tous deux également lumineux.

a. Mesures sur le verre à 3 pour 100.

Première prise d'essai, chauffée 30 minutes :

Première mesure.....	3,5
Deuxième »	3,3
Troisième »	4,3
Moyenne.....	3,8

Deuxième prise d'essai, chauffée 30 minutes :

Première mesure.....	3,8
Deuxième »	3,4
Troisième »	3,2
Moyenne....	3,4

B.

4

Deuxième prise d'essai :

Mesure unique.....	3,5
--------------------	-----

Valeur moyenne de ces 7 mesures :	3,6.
-----------------------------------	------

b. Mesures sur le verre à 6 pour 100.

Première prise d'essai :

Première mesure.....	3,8
Deuxième »	3,1
Troisième »	3,7
Quatrième »	3,8
Moyenne....	3,7

Deuxième prise d'essai :

Première mesure.....	2,9
Deuxième »	3,0
Troisième »	3,2
Moyenne....	3,0

Troisième prise d'essai :

Première mesure.....	4,2
Deuxième »	4,2
Troisième »	3,0
Quatrième »	3,5
Moyenne....	3,7

Valeur moyenne de ces 11 mesures..	3,5
------------------------------------	-----

3° Verre au manganèse pur 100 pour 100.

Première prise d'essai :

Première mesure.....	18,0
Deuxième »	13,0
Troisième »	18,0
Quatrième »	19,0
Moyenne....	17,0

Deuxième prise d'essai :

Première mesure.....	18,0
Deuxième »	19,5
Troisième »	17,0
Moyenne....	18,0
Valeur moyenne de ces 7 mesures..	18,0

Résumons ces résultats, cette fois assez concordants pour permettre de conclure :

	Entre
Conductibilité du Bohème pur.....	3,3 et 5 (plutôt 3,3)
» Bohème optimum.....	3,6
» Bohème Mn 100 pour 100.	18,0

Ainsi, la conductibilité des verres au manganèse apparaît comme une fonction régulièrement croissante de la proportion de manganèse, et chaque mélange présente une conductibilité qui est probablement égale à la somme des conductibilités des parties constituantes. Chaque substance est ionisée pour son compte, selon un coefficient qui lui est propre et en rapport seulement avec la température. On n'a rien de comparable avec les solutions salines.

Au point de vue phosphorescence, l'hypothèse posée n'est pas confirmée. Le phosphorogène dissous n'est pas dissocié en ses ions, et la capacité d'émission n'est aucunement liée à un état ionisé de la particule phosphorogène. Ceci ne préjuge en rien, bien entendu, de l'état de la particule au moment même de l'émission.

CHAPITRE II.

ÉMISSION ET ABSORPTION.

Nous avons annoncé que la deuxième Partie de ce travail serait consacrée à l'étude de celles des propriétés du phos-

phorogène et du diluant pouvant avoir un rapport direct avec les phénomènes de phosphorescence. Dans le Chapitre précédent, nous nous sommes principalement attachés à faire ressortir le rôle dissolvant du diluant et l'état de dissolution dans lequel se trouve le phosphorogène dans la matière phosphorescente. Nous allons attaquer dans ce deuxième Chapitre une question également très importante, et qui touche même de plus près le phénomène de phosphorescence en lui-même. Je veux parler des relations qui existent entre l'émission et l'absorption dans les substances phosphorescentes : autrement dit, l'étude des relations possibles entre les spectres de phosphorescence et les spectres d'absorption des substances constitutives de la matière phosphorescente.

Nous avons déjà eu l'occasion de faire remarquer que les phénomènes d'émission de la lumière dans la substance phosphorescente paraissaient devoir être attribués au phosphorogène, le diluant ne servant que de support à ce dernier. Cette hypothèse se trouve fondée sur les deux faits suivants, déjà signalés :

1^o Les diluants purs ne sont jamais que très peu phosphorescents, et ce reste de phosphorescence est toujours attribuable à l'impossibilité où l'on se trouve de pousser les purifications au delà de toute limite ;

2^o Les spectres de phosphorescence sont caractéristiques du phosphorogène.

La matière phosphorescente en activité semble donc, en première approximation, constituée par des molécules phosphorogènes incandescentes, réparties dans la masse du diluant.

Il en résulte que la matière du diluant, n'étant qu'un support, doit jouir d'une certaine transparence vis-à-vis des radiations émises par le phosphorogène. Et c'est bien ce qu'on observe en réalité. La plupart des diluants connus sont des substances transparentes à l'état cristal-

lisé, blanches à l'état pulvérulent, et qui ne présentent généralement pas de spectres d'absorption, tout au moins dans les limites usuelles d'observation. Telles sont, par exemple :

Chaux.	Zircone.
Sulfure de calcium.	Acide stannique.
Sulfate de calcium.	Acide tantalique.
Fluorure de calcium.	Oxyde de zinc.
Baryte hydratée.	Sulfure de zinc.
Carbonate de baryte.	Sulfate de zinc.
Sulfure de baryum.	Oxyde de cadmium.
Carbonate de strontium.	Sulfate de cadmium.
Sulfure de strontium.	Anhydride arsénieux.
Magnésie.	Oxyde de lanthane.
Sulfate de magnésium.	Oxyde de thorium.
Alumine.	Yttria.
Glucine.	Sulfate d'yttrium.
Sulfate de glucinium.	Oxyde de plomb.
Silice.	Sulfate de plomb.

J'ai observé, d'autre part, que si l'on prend comme diluants une série de sels de calcium formés de radicaux acides de plus en plus colorés, la phosphorescence diminue en même temps. Pour cela, j'ai dilué $\frac{1}{200}$ d'oxyde de manganèse dans les composés calciques suivants :

CaF^2 ,	CaO ,	CaSO^4 ,	$\text{Ca}^3(\text{PO}^4)^2$,
CaCl^2 ,	CaS ,	CaSeO^4 ,	$\text{Ca}^3(\text{AsO}^4)^2$,
CaBr^2 ,	CaSe ,	CaTeO^4 ,	$\text{Ca}^3(\text{SBO}^4)^2$,
CaI^2 ,	CaTe ,	CaCrO^4 ,	

Les têtes de série sont toutes extrêmement lumineuses. Parmi les deuxièmes termes, le chlorure est moyennement lumineux, le sulfure est très lumineux, le séléniate l'est peu, l'arséniate l'est moyennement. Parmi les troisièmes termes, le bromure et le sélénium sont à peine phosphorescents. Les autres ne le sont pas. Les termes suivants sont complètement dépourvus de phosphorescence.

Quelques diluants sont cependant absorbants, mais

alors dans une région spectrale éloignée de la région d'émission des phosphorogènes qui les rendent phosphorescents. Ainsi, la gadoline, à spectre d'absorption ultra-violet lointain, peut servir de diluant à des substances comme l'euporium, le terbium, le samarium, dont les radiations d'émission par phosphorescence sont bien moins réfrangibles que les radiations absorbées par la gadoline. Il est fort probable, au contraire, qu'un phosphorogène émettant dans l'ultra-violet extrême ne pourrait être dilué avec succès dans la gadoline. On peut considérer comme une vérification de cette prévision ce fait que la gadoline, qui est aussi un phosphorogène, n'est pas à elle-même un bon diluant, la phosphorescence de la gadoline pure étant beaucoup plus faible que celle de la gadoline diluée, par exemple dans la chaux. Ceci paraît général : un corps qui est phosphorogène dans une certaine région du spectre ne peut être diluant dans la même région; c'est une conséquence de la loi de l'optimum. Ainsi, nous verrons que les oxydes de chrome, d'arsenic, d'antimoine, sont de bons phosphorogènes. Et nous venons de voir que les chromate, arséniate et antimoniate de chaux sont de mauvais diluants pour le manganèse, qui émet dans la même région spectrale que ces phosphorogènes.

En ce qui concerne le phosphorogène, la propriété inverse se manifeste.

Expérimentalement, on constate qu'en effet les phosphorogènes employés usuellement sont tous absorbants, en ce sens que leurs sels sont généralement fortement colorés, ou en tous cas présentent des spectres d'absorption. Voici la liste des principaux d'entre eux :

Oxydes de manganèse	Verts, rouges, bruns ou noirs.
Sulfures de manganèse	Verts ou roses.
Sesquioxyde de chrome	Vert ou violet.
Sulfure de nickel	Jaune bronze.

Oxyde cuivrique.....	Brun presque noir.
Sulfure cuivrique.....	Bleu.
Sulfure de plomb.....	Brun jaunâtre ou noir.
Sulfure d'argent.....	Noir.
Sulfure de cadmium.....	Jaune.
Sulfure d'antimoine.....	Jaune orangé, rouge ou noir.
Oxydes de bismuth.....	Noir gris, jaune pâle, brun ou brun rouge.
Sulfure de bismuth.....	Gris noir.
Oxyde de praséodyme.....	Vert.
Oxyde de néodyme.....	Bleu clair.
Oxyde de samarium.....	Orangé clair.
Oxyde d'euporium.....	Spectre d'absorption.
Oxyde de terbium.....	Spectre d'absorption.
Oxyde de gadolinium.....	Spectre d'absorption.

Ainsi, les substances auxquelles paraît devoir être rattachée l'émission de lumière, dans le phénomène de phosphorescence, sont également pratiquement absorbantes. On peut préciser un peu plus en disant : *Les bandes de phosphorescence et d'absorption ne sont en général pas très éloignées les unes des autres.* Voici quelques exemples qui feront comprendre ce que nous entendons par *pas très éloignées*.

Les oxydes de manganèse, chrome, nickel, cuivre, samarium, absorbent dans le spectre visible, leurs sels étant colorés. Les phosphorescences de ces corps, dilués par exemple dans un sel de calcium, sont également dans le spectre visible. La terbine présente un spectre d'absorption compris entre les longueurs d'onde 488 et 301,2 (du bleu à l'ultra-violet); sa phosphorescence dans la chaux se compose de bandes vertes, bleues, violettes et ultra-violettes.

La gadoline absorbe entre les longueurs d'onde 379 et 305. Elle émet entre 319 et 279.

L'oxyde d'euporium présente des bandes d'absorption dans tout le spectre, et également des bandes de phosphorescence dans tout le spectre. [Se reporter, pour tous

ces exemples relatifs aux terres rares, au Tableau des spectres d'absorption et de phosphorescence de ces corps, qu'on trouvera un peu plus bas et que j'ai dressé d'après les mesures que M. Urbain a faites ⁽¹⁾, et qu'il a eu l'amabilité de me communiquer.]

Devant tous ces faits, on peut se demander si les bandes de phosphorescence et d'absorption des phosphorogènes, si généralement voisines, ne coïncident pas entre elles le plus souvent. J'ai été amené à la conclusion inverse, et je retracerai ici la voie par laquelle j'y ai été conduit.

Dans un travail antérieur ⁽²⁾ j'avais observé que, lorsqu'on dilue le manganèse dans un grand nombre de sels d'un même diluant (chaux), les nuances des phosphorescences obtenues varient de façon qui paraît extrêmement capricieuse et déconcertante à première vue. J'ai d'abord pensé que, pour une série de corps isomorphes, les déplacements de la bande de phosphorescence se produisent vers le violet lorsque le poids moléculaire du diluant augmente, c'est-à-dire lorsque l'ion électronégatif combiné à un même anion devient de plus en plus lourd. Ainsi, la chaux luit en rouge orangé, le sulfure en jaune orangé, le sélénium en jaune verdâtre. Le sulfate luit en vert, le tungstate en violet. Le phosphate luit en rouge, l'arséniate en jaune orangé.

Ce fait paraissait intéressant par lui-même, d'autant que des déplacements inverses (vers le rouge) paraissaient produits par alourdissement de l'anion du diluant. C'est ainsi que j'ai observé que le manganèse dilué dans le sulfate de baryte donne du jaune, tandis qu'on sait qu'il donne du vert par dilution dans le sulfate de chaux. J'ai donc cherché à le généraliser.

(1) G. URBAIN, *Ann. de Chim. et de Phys.*

(2) L. BRUNINGHAUS, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1040
Radium, t. IV, 1907, p. 416.

Pour cela, j'ai d'abord refait les mêmes expériences avec une terre rare, la samarine, dont les bandes de phosphorescence sont très étroites et présentent par conséquent une facilité de détermination et une précision de mesures beaucoup plus grandes que les spectres continus, à bandes diffuses et à maximum vague donnés par le manganèse. Mais, avec la samarine, je n'ai obtenu aucune vérification dans le sens attendu. En passant d'un composé à un autre plus lourd, on observe que certaines bandes restent fixes, tandis que d'autres se déplacent vers le violet et d'autres vers le rouge. (Ces spectres seront décrits un peu plus loin.)

Malgré ce résultat, je n'ai pas encore considéré la question comme complètement élucidée. J'ai pensé que les terres rares pouvaient se conduire de façon particulière, et j'ai repris la question avec quelques éléments phosphorescents usuels dilués successivement dans la chaux et le sulfure de calcium, obtenu en traitant la chaux par l'hydrogène sulfuré, puis l'hydrogène au rouge. Chacun des corps essayés ont été dilués dans la chaux dans les proportions successives de $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{10000}$, de façon à être sûr qu'au moins un des mélanges n'est pas trop éloigné de l'optimum. Et j'ai observé, sur les résultats les plus nets obtenus, que les maxima spectraux se déplacent tantôt vers le rouge, tantôt vers le violet, lorsqu'on passe de l'oxyde au sulfure. Ainsi, l'antimoine donne dans la chaux une superbe nuance vert jaune très intense, le maximum spectral ayant comme longueur d'onde 560, tandis que dans le sulfure de calcium il donne un superbe jaune clair extrêmement intense, dont le maximum spectral a pour longueur d'onde 569 environ. De même, le bismuth passe du superbe violet indigo au beau bleu violet, avec les longueurs d'onde des maxima spectraux 522 et 544.

A la suite de ces résultats, il m'a semblé que la relation observée entre la longueur d'onde d'émission et le poids moléculaire des composés calciques manganésifères pouvait ne résulter que d'une coïncidence, et j'ai repris cette étude de plus près. Les plus vives de ces phosphorescences sont reproduites dans le Tableau suivant, avec leurs longueurs d'onde très approximatives, vu la grande incertitude des mesures déjà mentionnée. (Les parties bien visibles de ces spectres ont été dessinées en utilisant un spectroscopie à vision directe gradué en longueurs d'onde, les parties violette et ultra-violette ont été photographiées à l'aide d'un petit spectrographe à prisme de verre.)

En premier lieu, les phosphorescences observées étaient-elles bien toutes dues au manganèse? Certaines pouvaient avoir été introduites par une impureté due aux réactifs utilisés pour la préparation de ces corps. Pour s'en assurer, il suffit de montrer que l'intensité de la phosphorescence observée dépend de la proportion de manganèse introduite et admet un optimum. La détermination de l'optimum est en effet le seul moyen qu'on possède actuellement pour s'assurer que telle phosphorescence est bien due à tel élément qu'on a ajouté au diluant.

Nous avons vu que la détermination de l'optimum avait déjà été faite pour les corps suivants : l'oxyde, le sulfure, le sulfate, le phosphate et le borate. Nous avons vu que tous ces corps ont admis un optimum, et pour une même teneur relative d'oxyde de manganèse et de chaux. Il n'y avait donc aucun doute sur le rôle actif joué par le manganèse dans la phosphorescence de ces corps. La même détermination a été faite pour le fluorure avec un résultat analogue. Refaite enfin pour le tungstate à phosphorescence violette particulièrement éclatante, elle donna lieu à un résultat différent, en ce sens que le tungstate pur fut

Sel calciq.	Couleur de la phosphorescence.	Commencement du spectre.	Maximum du spectre.	Fin du spectre.	Allure du maximum.	Intensité du maximum.
CaF ²	Vert	»	»	»	Tabulaire.	9
CaCl ²	Jaune	»	»	»	Arrondi	5
CaO	Rouge orangé	662 environ	607,0	534 environ	Arrondi	9
CaS	Jaune orangé	652 »	589,0	528 »	id.	8
CaSe	Orangé légè- rement ver- dâtre	640 »	?	Au delà de 487	id.	6
CaSO ⁴	Vert feuillage	620 »	492,8	448,0 environ	Tabulaire.	9
CaTuO ⁴	Bleu violet	570 »	448,5	365,0 »	id.	10
CaCO ³	Rouge	678 »	623,0	528 »	Arrondi large	6
CaSiO ³	Vert pâle	652 »	?	Au delà de 487	Arrondi plus large	7
Ca ³ (PO ⁴) ²	Rouge vif	678 »	633,0	Au delà de 496	Arrondi étroit	9
Ca ³ (AsO ⁴) ²	Jaune orangé indécis	629 »	?	Au delà de 516	id.	5
CaB ² O ⁴	Rose ou vert	»	»	»	Insensible	7

tout aussi phosphorescent que le tungstate à $\frac{1}{200}$ de manganèse (¹), de sorte que la phosphorescence violette me semble devoir être attribuée à un autre phosphorogène, à réaction probablement beaucoup plus sensible que le manganèse, et que le tungstate d'ammoniaque employé à la précipitation apporterait avec lui. Je n'ai fait jusqu'à présent aucune expérience pour déterminer la nature de cette impureté.

Nous considérerons donc comme acquis les résultats du Tableau précédent, à l'exclusion du tungstate qui reste provisoirement douteux. Je ferai remarquer que le passage du sulfate au tungstate, du vert au violet, deux phosphorescences très vives et très pures, avait constitué pour mon ancienne manière de voir un argument particulièrement décisif.

En outre, quelques résultats qui avaient été obtenus par M. Lecoq de Boisbaudran se montrent également en opposition avec cette première hypothèse et donnent lieu, au contraire, rapprochés des faits que j'ai nouvellement observés, à une généralisation extrêmement simple. Voici la liste des principaux :

Nature du diluant	Nuance de la phosphorescence.
CO ³ Mg.....	Rouge.
SO ⁴ Mg.....	Rouge.
SO ⁴ Ca.....	Verte.
SO ⁴ Sr.....	Pas de phosphorescence.
SO ⁴ Yt.....	Jaune.
Al ² O ³ (avec 1 : 100 de K ² O).	Verte.
ZnO	Pas de phosphorescence.
CdO	Id.
PbO	Id.
SO ⁴ Zn	Rouge.

(¹) Il semble pourtant qu'il y ait un léger accroissement d'éclat pour le mélange à $\frac{1}{100000}$, mais il n'est pas assez net pour qu'on puisse en être sûr.

Nature du diluant.	Nuance de la phosphorescence.
SO^+Cd	Vert jaune.
SO^+Pb	Jaune. SO^+Pb seul était bleu violet. S'il avait été plus pur, la phosphorescence due au manganèse aurait été rouge.
SO^+Gl	Vert.

Pour chacune de ces substances, M. Lecoq de Boisbaudran s'est également assuré que des variations dans la teneur en manganèse entraînaient des variations corrélatives dans l'intensité de la lumière émise par phosphorescence ⁽¹⁾.

Des deux Tableaux qui précèdent résulte ce fait important que les nuances si variables des phosphorescences du manganèse restent pourtant ramassées dans une portion étroite du spectre, entre le rouge et le vert. Les nuances varient du rouge très pur et très vil, avec le phosphate, au vert superbe avec le sulfate calcique, le fluorure de calcium et l'alumine, en passant par l'intermédiaire de la chaux, rouge orangé, du sulfate d'yttrium jaune et du sulfate de cadmium vert jaune. Et l'on voit que les verts et les rouges prédominent. Et il vient naturellement à l'idée de rapprocher cette prédominance des verts et des rouges dans les phosphorescences du manganèse, avec la prédominance des mêmes nuances dans les colorations des sels de ce métal.

Avant d'adopter cette idée, il convient d'abord de rechercher dans quelle mesure elle peut être généralisée, si l'on considère quelques autres éléments phosphorogènes usuels. Nous passerons en revue quelques exemples les plus nets qui aient été observés par différents auteurs ou par nous-mêmes.

(1) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, loc. cit.

1. M. Lecoq de Boisbaudran a observé que le cuivre, mêlé à la chaux par la précipitation des carbonates, suivie d'une forte calcination à l'air, lui communique une phosphorescence vert clair extrêmement brillante (¹). Et l'on ne peut s'empêcher de penser aussitôt aux colorations vertes ou bleues des solutions des sels de cuivre ou des solutions d'oxyde de cuivre dans les alcalis.

2. Le même auteur a montré que ce mélange, calciné dans l'hydrogène, luit en rose. Or il est vraisemblable que le cuivre s'y trouve à l'état d'oxydure, qui est rouge en masse, ou en dissolution solide, par exemple dans le verre.

3. J'ai moi-même observé que le sulfure de calcium cuprifère, obtenu en faisant passer de l'hydrogène sulfuré sur de la chaux cuprifère au rouge, suivie d'une forte calcination dans l'hydrogène, donne une superbe phosphorescence verte. Et l'on sait que le sulfure cuivrique est vert.

4. Les sulfures alcalino-terreux de MM. Lénard et Klatt contenant du cuivre sont phosphorescents dans les principales nuances suivantes : vert, vert bleuâtre, bleu turquoise, bleu, vert lavande, vert jaunissant, violet (pour Ca); vert jaune, bleu, bleu clair (pour Sr); bleu turquoise, rouge orangé?, jaune vert (pour Ba).

5. Le sesquioxyde de chrome, on le sait, se présente sous deux états, l'un vert, l'autre rose violacé (poussière rose). Dilué dans la chaux, il prend l'état vert, et la phosphorescence obtenue est verte. Dilué dans l'alumine, il prend l'état violet, et colore l'alumine en rose : la phosphorescence est rouge. Les rubis présentent de même une phosphorescence rouge. Et M. Lecoq de Boisbaudran, à qui l'on doit tous ces résultats, a mis hors de doute, par des analyses très nettes, que le chrome se trouve dans ces corps à l'état de sesquioxyde.

(¹) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, loc. cit.

I. — *Praséodyme.*II. — *Erbium.*

SPECTRE D'ABSORPTION du nitrate.	SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE de l'oxyde dans la chaux.	SPECTRE D'ABSORPTION du nitrate.	SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE de l'oxyde dans l'yttria.
481 Très forte. 474 Très faible. 468 Forte. 444 Très forte.	680 à 667 Bande diffuse, maxima { 678. 634 } 670. 626,5 Forte et large. 622 à 613 Bande moyen, max. { 620. 606,5 } 615. 604,5 Très forte, assez large. 579 Très forte, assez large. 560 à 556 Bande, diffuse. 552,7 Très faible, plus forte que 557. 540,5 Douceuse. 537 à 533,5 Faible ; maximum à 535,5. 528 à 522,5 Très faible ; max. à 525,5. 517 Moyenne, diffuse. 513 à 509 Extrêmement faible. 503 à 498,5 Extrêmement faible. 492 Faible, diffuse. 487 Très forte.	479,5 475,0 471,0 420 415,5 411,5 409,5 405,5 405,0 404,0 402,5 391,0 389,0	650 549 540 522 486 450 442 406 Très faible. 378 364 354

IV. — *Dysprosium*.

SPECTRE D'ABSORPTION du chlorure.	SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE de l'oxyde dans la chaux.	SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE du fluorure dans le fluorure de calcium.
756 à 750 Forte, maximum 753.	675 Milieu de bande forte, assez étroite. 667 Faible, diffuse. 654,5 A peine visible. 598,5 à 595 Assez fort, tr. dif., max. 595,8. 587,7 Bande moyenne, très nébuleuse. 584,8 Extrêmement forte, étroite 583 Assez forte. 580,5 Moyenne. 578,5 Doublet moyen. 577,5 » 576,3 » 575,2 » 573,5 Faible, très diffuse. 570,8 Assez forte. 569 Faible, très diffuse. 566 à 563,5 Faible, maximum à 563,4. 566,3 à 560 Faible, extrêmement diffuse.	674 à 670 Faible. 664 à 659,5 Faible. 595 589,5 Très forte, étroite. Bande principale, où l'on distingue les maxima. 581,5 Moyenne, diffuse. 577 Moyenne, diffuse. 573,5 Assez forte. 567 Faible, très diffuse. 561 Très faible, très diffuse. 543 à 539,5 Faible, très diffuse. 498 498 (Bande très forte, où on distingue les maxima.) 494,5 481,5 474 456,7 à 451,5 Très forte, maxima à 454,5. 446,5 Faible, assez étroite.
B. 480 à 466 Moyenne, maximum 474. 456 à 446 Forte, maximum 450. 430,5 à 425 Assez forte, maximum 428. 400 à 394 Faible. 392 à 384,5 Très forte, maximum 386,5. 381,5 à 377 Moyenne, maximum 379,5. 368,5 à 361,5 Très forte, maximum 365. 355,5 à 345,5 Extrêmement forte, max. 351. 340 à 336 Assez forte, maximum 338. 329 à 316 Extrêmement forte, max. 322,5.		

V. — *Terbium*.SPECTRE D'ABSORPTION
du chlorure.SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE
de l'oxyde dans la chaux.SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE
du fluorure dans le fluorure de calcium.

633 Nébuleuse, forte.	630 {	630 {
627,5 { Assez forte.	à	Faible.
623 à 622 Nébuleuse. Max. fort à 624.	614,5 {	
619 Moyenne, large.		
601,7 Forte, étroite.	599 {	
598,7 Moyenne.	à	
595,7 Forte.	583 {	
589,7 Assez forte, étroite.		
587,8 Fortc.		
584,3 Forte, étroite.		
581,7 Faible.		
578,9 Très faible.		
568,7 à 566,2 { Très diffuse. Max. 566.	556 {	556 {
558,8 { Moyenne, assez étroite.		à
557,0 { Milieu bande moyenne, large.		551 {
555,0 { Extrêmement forte, nébuleuse.		Bande tr. forte
552,1 Extrêmement forte, nébuleuse.		à 2 maxima
550,8 Faible.		nets.
549,5 Très forte, nébuleuse.	539,5 {	542 {
545,8 Faible, très nébuleuse.		à
543,8 Forte, nébuleuse.		540,5 {
542,5 { Extrêmement forte, nébuleuse.		à
540 et 539 Max. de bande moyen., néb.		Extr. fort.
534 et 522,5 Bande néb., faib., max. 532,3.		
503 Faible, nébuleuse.		
494,5 Faible, très nébuleuse.	502 {	
489,5 Moyenne, diffuse.	à	Faible, très nébuleuse.
	489 {	
485,5 Très forte, étroite.	489,5 {	
482,5 Moyenne, diffuse.	à	Moyenne, diffuse.
478,5 à 473 Bande faible, très diffuse.	482,5 {	
467 Faible, nébuleuse.	470,5 {	Très faible, très diffuse.
464 Très faible, nébuleuse.		
462 à 457 Bande moyenne, très diffuse.	462 à 455 {	Très diffuse, moyenne.
447,2 Assez forte, assez étroite.		
445,5 Assez forte, assez étroite.		

488 Bande dif., l'une des moins intenses
du spectre, et la seule visible.

β	{	411	Moyenne, nébuleuse.	413,5 à 440,5	Forte.
		439,5	Forte, étroite.	439	Moyenne, étroite.
		437	Très forte, nébuleuse.	438	{
		435	Forte, étroite.	435	
	{	434	Faible, diffuse.	{	Très forte.
		430	Très faible, diffuse.		
		428	Faible, très diffuse.		
		424,5	Très faible, très diffuse.		
ε	{	422	Moyenne, étroite.	422	{
		421	Forte, étroite.	420	
		420	Très forte, assez étroite.	419	{
		419	Forte, assez étroite.	418	
ζ	{	418	Forte, assez étroite.	416	Assez forte, nébuleuse.
		416	Assez forte, nébuleuse.	414,5	Moyenne, étroite.
		414,5	Moyenne, étroite.	414	Assez forte, étroite.
		413	Assez forte, étroite.	412	Assez forte, étroite.
δ	{	412	Assez forte, étroite.	391,5	Faible, diffuse.
		391,5	Faible, diffuse.	390	Très forte, nébuleuse.
		390	Très forte, nébuleuse.	388	Forte, diffuse.
		388	Forte, diffuse.	386,5 à 384	Moyenne, très diffuse.
γ	{	386,5 à 384	Moyenne, très diffuse.	382	Assez forte, nébuleuse.
		382	Assez forte, nébuleuse.	380,5	Forte, nébuleuse.
		380,5	Forte, nébuleuse.	379,5 à 378	Tr. forte, probt. un doublet.
		379,5 à 378	Tr. forte, probt. un doublet.	377	Forte, nébuleuse.
	{	377	Forte, nébuleuse.	375	Faible, nébuleuse.
		375	Faible, nébuleuse.	373,5	Faible, nébuleuse.
		373,5	Faible, nébuleuse.	372	Très faible, nébuleuse.
		372	Très faible, nébuleuse.		
382,5 à 379,4	{	{	Faible de 382 à 379,2.	{	Moyenne de 379
371 à 367,7	{	{	Diffuse, relativement forte.	{	353 Moyen.
361 à 357,2	{	{	Moyenne, diffuse.	{	350 Forte.
α. 354,2 à 349,6	{	{	Doublet dif.	{	341 Moyenne, diffuse.
α". 343 à 338,3	{	{	Moyenne, diffuse.	{	328,8 à 324,3
319,2 à 314,9	{	{	Assez intense.	{	Max. 326.
304,5 à 301,2	{	{	Bande indistincte.	{	301,2

SPECTRE D'ABSORPTION du chlorure dans l'eau.	SPECTRE DE PHOS- PHORESCENCE du chlorure dans l'eau (étincelle renversée).	SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE de l'oxyde dans la chaux.
		*657 Très faible, large et diffuse. *651 Faible, nébuleuse.
		634 Faible, large, diffuse.
		*624,5 Forte. *618 Moyenne. *615,5 Moyenne.
	616 à 611 Max. 612,5.	*612,8 Très forte, très étroite.
593,3 à 587,2	Doublet faible, { 591,3. 2 maxima. { 588,2.	597 Moyenne. 593 Très forte. 589,5 Forte, assez étroite.
579,0 Extrêmement faible et étroite.		584,5 Faible. 582 Très faible.
		564,5 Faible. 561,5 Faible.
		554,5 Faible. 552,7 Moyenne.
537 à 532,8	Bande très faible. Maximum à 533,7.	540,5 Assez forte. 536,5 Moyenne.
θ { 525,1 Extr ^e fine et nette. Moyen. 523,5 Moins fine. Moyenne.		528 Moyenne. 518 Moyenne, très diffuse. 513 Moyenne, très diffuse.

Europium.

SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE de l'oxyde dans la gadoline (provenant de la calcination des oxalates).	SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE de l'oxyde dans la gadoline (provenant de la calcination des sulfates à la chaleur blanche).
<i>s</i> { *661 Faible, étroite. *656 Très faible, nébuleuse. *653,5 Très faible, nébuleuse. *651,5 Moyenne, étroite. *631 Maximum, bande forte. <i>a</i> { *613,5 Très forte, assez étroite. *611 Extrêmement forte, étroite. (?) 601,5 Douteuse. { *598 Moyenne, nébuleuse. 594,8 Moyenne, nébuleuse. 592 Maximum de bande forte. { *587,5 Forte, étroite. 587 Douteuse. <i>d</i> { 584,5 Faible. 581,5 Assez forte, très nébuleuse. *579,8 Assez forte, étroite. { 577 Extrêmement faible, large. 572,8 Étroite, très faible. <i>h</i> { 568 Étroite, faible. 565 Maximum de bande extrêmement faible. 561,5 Max. de bande très faible et tr. dif. <i>e</i> { 554 Faible, assez étroite. 553 Maximum d'une faible bande. 551 Moyenne, étroite. { 548 Assez forte, assez étroite. 545 Moyenne, assez étroite. <i>τ</i> { 537 Forte, diffuse. 533 Très forte, étroite. <i>j</i> { 527 Étroite, très faible. 525,5 Extrêmement faible, nébuleuse. <i>f</i> { 519 à 517,5 Bande. 516 Assez forte, étroite. 514 Moyenne, diffuse. 512,5 Moyenne, diffuse. 510 Très faible, nébuleuse.	{ 663,5 Très faible. <i>θ</i> { 654,8 Extrêmement faible. 648 Faible, large. 631 Assez forte, diffuse. 627,5 Assez forte. 623 Forte. <i>α</i> { 614,8 Forte. 613,6 Faible, très étroite. { 608,2 Moyenne. 600,8 Plus faible que la précédente. { 596,7 Faible } Maxima d'une bande 593,4 Très faible } diffuse. 590,2 Forte. <i>β</i> { 586,4 Extrêmement faible et diffuse. 583,9 Forte. { 581,5 Moyenne, très étroite. 578 Forte, très étroite. 555 Moyenne, très diffuse. 543,5 Moyenne, très diffuse. { 539,2 Assez forte } Maxima d'une bande 537 Moyenne } diffuse. 534,7 Assez forte, diffuse.

SPECTRE D'ABSORPTION du chlorure dans l'eau.	SPECTRE DE PHOS- PHORESCENCE du chlorure dans l'eau (étincelle renversée).	SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE de l'oxyde dans la chaux.
$i \left\{ \begin{array}{l} 465,6 \text{ Fine et faible.} \\ 465,1 \\ \text{à} \\ 464,2 \end{array} \right\} \text{ Faible bande.}$		$\left\{ \begin{array}{l} 491 \text{ Moyenne, diffuse.} \\ 487,5 \text{ Très faible, diffuse.} \\ 475,5 \text{ Assez forte, très diffuse.} \\ 472 \text{ Moyenne, très diffuse.} \\ 468,5 \text{ Forte, étroite.} \\ 466 \\ \text{à} \\ 462 \end{array} \right\} \text{ Max. à } 465,5, \text{ assez fort.}$
		$\left\{ \begin{array}{l} 456 \text{ Max. de bande tr. faible, tr. dif.} \\ 449 \text{ Assez forte, nébuleuse.} \\ 446,6 \text{ Assez forte, nébuleuse.} \end{array} \right.$
		$\left\{ \begin{array}{l} 433 \text{ Assez forte, diffuse.} \\ 431,5 \text{ Moyenne.} \\ 427,5 \text{ Moyenne, diffuse.} \\ 426 \text{ Forte, étroite.} \\ 424,5 \text{ Forte, étroite.} \\ 421,5 \text{ Très faible.} \end{array} \right.$
		$\left\{ \begin{array}{l} 419,5 \text{ Très forte, nébuleuse.} \\ 417,5 \text{ Très faible.} \end{array} \right.$
		$\left\{ \begin{array}{l} 416 \text{ Forte, nébuleuse.} \\ 415 \text{ Faible.} \\ 412,5 \text{ Faible, diffuse.} \\ 410 \text{ Très faible, très diffuse.} \\ 408 \text{ Très faible, très diffuse.} \\ 404,5 \text{ Très faible, étroite.} \\ 402 \text{ Très faible, nébuleuse.} \end{array} \right.$
$400,4 \text{ à } 399,6 \text{ Faible et très étroite.}$		
$\delta \left\{ \begin{array}{l} 398,7 \\ \text{à} \\ 392,0 \end{array} \right\} \text{ Moyenne.}$		
$\zeta \left\{ \begin{array}{l} 385,5 \text{ à } 382,8 \text{ Doublet faible.} \\ 381,6 \text{ à } 378,8 \text{ Faible, max. } 380. \end{array} \right.$		
$\varepsilon \left\{ \begin{array}{l} 376,4 \text{ à } 373,5 \text{ Moy. } 2 \text{ Max. } \left\{ \begin{array}{l} 376. \\ 374,6. \end{array} \right. \end{array} \right.$		
$\gamma \left\{ \begin{array}{l} 367,7 \text{ à } 364,9 \text{ Très faible et diffuse.} \\ 362,2 \text{ à } 369 \text{ Assez forte.} \\ 320,4 \text{ à } 321,7 \text{ Moyenne.} \\ 319,5 \text{ à } 318,9 \text{ Faible.} \end{array} \right.$		
$\alpha \left\{ \begin{array}{l} 318,5 \text{ à } 317,2 \text{ Très forte.} \\ 317 \text{ à } 316,3 \text{ Très forte.} \end{array} \right.$		
$\beta \left\{ \begin{array}{l} 299,3 \text{ à } 297,3 \text{ Forte.} \end{array} \right.$		

Europium (suite).

SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE
de l'oxyde dans la gadoline
(provenant de la calcination des oxalates).

- 498,5 } Maximum de bande diffuse.
 494,5 } Maximum de bande diffuse.
 489 Forte, diffuse
 479,5 Forte.
 473,8 Très forte.
 472 Assez forte.
 468 Extrêmement forte, large.
 α 465 Forte, assez étroite.
 463 Moyenne, très diffuse.
 451 Forte.
 449,5 Faible, diffuse.
 ε 447 } Moyenne, diffuse.
 445,5 } Moyenne, diffuse.
 444 Faible, diffuse.
 436 Forte, diffuse.
 433 Faible, très diffuse.
 430 } Très faible, très diffuse.
 428,7 } Assez forte, diffuse.
 426,5 } Très forte, étroite.
 425,5 } Moyenne, diffuse.
 421 Assez forte, très large.
 419 Faible.
 418 Moyenne.
 417 Très forte, étroite.
 416,2 Assez forte, étroite.
 β 414,1 Forte, étroite.
 412 Moyenne, étroite.
 410,2 Faible, étroite.
 407,5 Faible, étroite.
 404,7 Moyenne, étroite.
 403,7 Assez forte, étroite.
 400,0 Moyenne.

- 397,5 Faible.
 394,5 Faible.
 393 Très faible.

SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE
de l'oxyde dans la gadoline
(provenant de la calcination des sulfates
à la chaleur blanche).

6. J'ai observé que l'oxyde d'antimoine jaune donne à la chaux une vive phosphorescence jaune, et que le sulfure d'antimoine généralement jaune communique au sulfure de calcium une phosphorescence jaune clair particulièrement éclatante.

7. La litharge communique à la chaux une phosphorescence jaune (Lecoq de Boisbaudran) et la litharge est jaune.

Tous ces faits s'accordent bien avec notre dernière hypothèse : parmi les éléments usuels, les nuances de phosphorescence se produisent dans une région du spectre qui correspond à la couleur des composés phosphorogènes pris en masse. Si cette propriété est générale, on doit s'attendre dans le groupe des terres rares à une vérification précise, par l'étude comparative des spectres d'absorption et des spectres de phosphorescence de ces corps.

Dire que la couleur de phosphorescence est analogue à la couleur des corps par réflexion, c'est dire que les bandes de phosphorescence s'intercalent dans le spectre, en moyenne, entre des bandes d'absorption. Et c'est bien ce qu'on observe, en effet, comme il résulte des quelques exemples résumés dans les Tableaux ci-dessus.

Pour cette étude, M. Urbain a bien voulu me communiquer les mesures qu'il a faites pour les spectres d'absorption et de phosphorescence des corps suivants : europium, gadolinium, terbium, dysprosium, praséodyme, erbium.

J'ai, d'autre part, complété ce travail par une description complète des spectres de phosphorescence du samarium dans les composés calciques, description qui n'avait encore jamais été faite.

VII. *Samarium*. — J'ai l'intention de m'étendre un peu plus longuement sur l'étude des phosphorescences de cet élément, les magnifiques spectres qui lui sont dus

n'ayant encore jamais été décrits avec une terre rigoureusement pure, telle que celle que j'ai pu avoir à ma disposition, grâce à la générosité de M. Urbain.

La question de la phosphorescence du samarium a été posée pour la première fois par Sir William Crookes. Après que M. Lecoq de Boisbaudran eut découvert l'élément samarium, Sir W. Crookes reconnut la présence de la samarine dans un grand nombre de substances naturelles, douées d'une phosphorescence cathodique à spectre particulier. Ce spectre consistait en une forte bande rouge, une double bande orangée, et une bande verte. L'auteur reconnut que le sulfate de samarium seul est très peu phosphorescent, tandis que dilué dans le sulfate de chaux il donne un spectre très beau, composé de trois bandes brillantes rouge, orangée, verte, les bandes orangée et verte se montrant doubles avec une fente plus étroite. Crookes a dilué son samarium dans diverses substances et a classé les spectres obtenus en trois groupes :

« 1° Les spectres du samarium avec le glucinium, le magnésium, zinc, cadmium, lanthane, bismuth, antimoine, donnent simplement les trois bandes ;

» 2° Avec le baryum, strontium, plomb, on a deux bandes simples rouge et orangée, et une double bande verte ;

» 3° Avec le calcium, la bande rouge et la verte sont simples, l'orangée est double. Avec l'alumine, on a une bande verte assez large et peu distincte, dédoublée (1). »

Ainsi, le spectre de phosphorescence du samarium se montrait, en somme, assez caractéristique, assez indépendant de la matière du diluant. Son individualité et sa simplicité élémentaire s'en déduisaient évidemment.

Cependant, un peu plus tard, Sir W. Crookes découvrit un phénomène qui sembla le déconcerter vivement. Ayant

(1) CROOKES, *Comptes rendus*, t. C, 1885, p. 1380.

dilué du samarium dans diverses proportions d'yttria phosphorescente, voici ce qu'il observa :

« Pour de fortes teneurs en samarium, le spectre du samarium seul apparaît. Pour 43 de samarine et 57 d'yttria, on a un affaiblissement du spectre du samarium, excepté la bande orangée, qui devient très brillante. Pour 42 de samarine et 58 d'yttria, on a les spectres mélangés du samarium et de l'yttria. Pour 39 de samarine et 61 d'yttria, on a le spectre d'yttria presque pur. La raie anormale a pour position $1 : \lambda^2 = 2693$. Cette raie orangée frappe par son éclat et sa netteté dans les mélanges Sm-Yt. Son éclat augmente avec la proportion d'yttria; maximum pour 80 parties de samarine et 20 parties d'yttria, il commence à pâlir pour samarine 3, yttria 97, et s'évanouit lorsqu'on arrive à l'yttria pure. Les autres bandes ont un éclat plus petit que dans les spectres dont cette raie est absente. Plusieurs des bandes du samarium ou de l'yttria sont également supprimées. Ces modifications par mélange sont un fait sans précédent en analyse spectrale ⁽¹⁾. »

Quoiqu'un tel phénomène ne soit pas, nous l'avons vu, un fait unique en spectroscopie, il était certes assez déconcertant à l'époque où il fut découvert, et il y avait lieu de se demander si cette bande anormale n'était pas due à une autre substance que le samarium. C'est ce que fit Sir W. Crookes, qui admit que cette bande caractérisait un élément nouveau, désigné par le symbole Sδ ⁽²⁾.

Plus récemment, Demarçay démontra que la bande anormale est due à l'euprium ⁽³⁾.

D'autre part, M. G. Urbain ⁽⁴⁾ a pu interpréter très simplement le phénomène de la bande anormale. L'euro-

(1) CROOKES, *Comptes rendus*, t. C, p. 1495.

(2) CROOKES, *Proceedings of the royal Society*, 1886, n° 245, p. 502.

(3) DEMARÇAY, *Comptes rendus*, t. CXXXII, 1901, p. 1484.

(4) G. URBAIN, *Journ. de Chimie physique*, t. IV, 1906.

pium et le samarium présentent leur optimum dans l'yttria pour des teneurs fort différentes. En diluant le mélange Sm-Eu dans des proportions croissantes d'yttria, on réalise successivement la teneur qui correspond à l'optimum de l'euporium, puis la teneur optima relative au samarium. Ainsi s'explique que les intensités de la raie anormale et des autres raies varient indépendamment les unes des autres lorsqu'on dilue le mélange.

A la suite des recherches de Sir W. Crookes, les phosphorescences du samarium ont fait l'objet d'un travail de M. Lecoq de Boisbaudran. Cet auteur reprit les essais de dilution dans diverses substances, et décrivit ainsi les spectres de phosphorescence du samarium dans l'alumine, la galle, la silice, la zircone, l'acide stannique, l'acide tantalique. Parmi ces substances, l'alumine et la zircone ont donné des phosphorescences intenses, dont les spectres sont riches en raies ou bandes. Les spectres obtenus dans les autres diluants ne contiennent que des vestiges plus ou moins accentués de ces mêmes bandes. M. Lecoq de Boisbaudran observa que l'alumine se comporte comme un corps totalement différent, selon que la calcination a été faite à température modérée ou à haute température. L'alumine faiblement calcinée donne des bandes larges et faibles. Une calcination énergique augmente l'éclat de la phosphorescence, produit des raies étroites ou presque étroites, ainsi qu'un déplacement du spectre vers le rouge (1).

Les recherches plus récentes ont eu pour principal objet la séparation rigoureuse du samarium et des terres qui l'accompagnent. En particulier, M. Demarçay démontra que la bande anormale de Sir W. Crookes caractérise l'euporium, et il réussit à préparer un samarium dépourvu de

(1) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CV, 1887, p. 258; t. CX, 1890, p. 24.

VII.

Ca O.		Ca S.		Ca SO ⁴ .		Ca Se O ⁴ .		Ca M.	
λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.
			664,5 a. f. Raie ass. nette.						
			658,6 a. f. Raie ass. net., néb. à droite.						
			650,0 f. Band. étr., néb. à g.						652,7 ? l.
									648,5 a.
			645,2 a. f. Raie ass. nette.	643,5 T. F. Mil. de large b ^{de} .		642,8 f. Milieu de large b ^{de} .		645,1 a.	
628,2 T. f. Max. de bande étr. estomp. à droite.									
615,5 T. F. Mil. de bande étr. à bords lég. gèr ^t néb.		613,7 a. F. Raie nette.						615,7 F.	
		611,0 a. F. Un peu moins net.						609,5 f.	
606,6 F. Milieu de bande étr. à b ^{de} néb., est. à dr.		606,1 T. F. Raie un peu plus large.						606,6 F.	
		601,9 F. Raie de même lar- geur que la précéd.		603,0 t. F. Mil. de bande étr.		601,9 A. f. Mil. de large b ^{de} .			
		598,6 t. f. Nette.		596,4 t. F. Max. de bande étr.					
		595,3 t. f. Nette.		590,5 A. f. Mil. de bande ass. étroit.				589,0 t.	
586,6 f. Milieu de bande étr.				586,6 A. f. Mil. de bande étr.					
		577,1 t. f. Raie lé- gèr ^t néb.							
575,8 T. F. Mil. de bande étr. est. à g.		573,7 t. f. Raie lé- gèr ^t néb.						576,9 T.	
568,4 T. F. Mil. de bande étr. est. à dr.		569,6 Extr ^t forte et nette.						569,1 T.	
		566,3 Prq ^{uo} ident. à 569,6; un peu moins fort.		563,3 F. Max. de bande ass. étroit.		564,8 A. f. Mil. de large b ^{de} .		564,0 A.	

a Tu O ⁴ .		Ca B ² O ⁴ .		Ca Al ² O ⁴ .		Ca ³ (PO ⁴) ² .		ABSORPTION nitrate en solution fortement nitrique.	
Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.
a. f. Mil. de bande étr.						652,7		Palier, est. à gauche, net à dr., port ¹ des raies tr. f., non mesurabl.	
F. Milieu de bande plus étroite.	648,5	a. f. Mil. de bande étalée.							
F. Milieu de bande étr., légère néb. à droite.				643,5 t. f. Max. de bande tr. étal.	642,0	638,0 f. Maxim. de raie très est. à dr.			
		615,0 f. Maxim. de band. très nébul. à g.							
F. Milieu de bande étr.	612,1	a. f. Mil. de bande étr.				612,0 a. f. Max. de raie t. est. à gauche.			
F. Mil. de bande très étr.	607,5	F. B ² étr.				604,5 a. F. Max. de band. étr. peu néb.			
F. Milieu de bande étr.	603,0	F. B ² étr.		602,5 a. F. Maxim. de bande large néb.	602,0	a. F. Palier étr., port ¹ raies très faibl., non mesurabl.			
F. Milieu de bande étr.	597,5	a. f. Bande assez étr.			597,5				
a. f. Mil. de bande large, estomp. à dr. et à g.	593,0	f. Bande étr.		589,8 f. Raie très estomp. à droite.					
		570,8 f. Maxim. de bande étr. estompée.		569,5		568,0 a. f. Mil. de bande étr., nébuleux.			
				? Plusieurs raies non mesurabl.					
		565,7 F. Raie néb.		565,0					

Ca O.		Ca S.		Ca SO ⁴ .		Ca Se O ⁴ .		Ca Mo O ⁴ .	
λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.
			560,4 F. Raie étr.		559,2 a. f. Max. de bande ass. large.				558,0 A. f. M. la r
555,8 f. Max. de b. assez étr. est. à g.		556,1 a. F. Raie étr.							550,1 A. f. M. la r
549,9 f. Hg (?). Max. de b. as. étr. tr. est. à dr.					531,1 f. Mil. de b ^d e ass. large.				
					482,8 f. Raie néb.				491,1 ? Max.
					457,0 a. f. Raie tr. nébul.				
					454,6 a. f. Raie tr. nébul.				
447,8 t. f. Raie étr.					449,8 a. F. Max. de bande étr.				449,8 a. f. M. ban
446,5 a. f. Raie étr.					444,3 ? Nébulosité				
443,1 ? Raie néb.					441,0 f. Raie néb.				
440,3 ? Raie légèr ^e nébul.					437,0 ? Douteux.				
436,8 M. Raie étr.		436,7 f. Raie légèr ^e nébul.			430,6 t. f. Raie néb.				
436,2 M. Raie étr.					426,5 ? Douteuse.				
					425,7 f. Raie néb.				
					421,8 a. F. Raie étr.				421,4 } t. f.
418,9 ??					420,0 f. Maxim. de bande étr.				421,0 } de b
					417,2 t. f. nébul.				418,0 }
					414,1 ? Nébulosit.				
411,9 ?? Nébulos.					412,7 a. F. B ^d e net. à g., cst. à droite.				412,8 t. f. M. ban
					407,7 f. R. as. net.				408,5 t. f.
404,7 f. Raie assez étroite.		406,8 t. f.			404,8 a. F. Raie as. net. Hg (?)				
		404,0 a. f. Raie as. nette.			401,9 a. F. R. néb.				402,6 ? Max. néb.
					400,0 a. F. R. néb.				400,2 ?? Nébulosité i
					397,0 a. F. R. néb.				397,0 ? Dou
					395,0 a. F. R. néb.				
					388,5 ? Douteuse.				
389,6 ? Nébulosit.		390,0 f. Nébul ^{os} .			387,9 f. Raie néb.				
387,9 f. Nébulosité.		387,1 t. f. Nébul.			387,0 t. f. R. néb.				
386,8 t. f. Nébul.		386,0 ? Nébulosit.			385,3 ? Nébulosit.				
380,3 f. Nébul.					379,7 t. f. Nébulos.				
378,6 a. f. Nébul.					377,9 ? Nébulos.				
					370,7 ?? Nébulos. tr. incert.				

Ca Tu O ⁴ .		Ca B ² O ⁴ .		Ca Al ² O ⁴ .		Ca ³ (PO ⁴) ² .		ABSORPTION nitrate en solution fortement nitrique.	
λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ.	Observations.	λ	Observations.
		557,4 f. Maxim. de b ^{do} étalée.		561,4 A. F. Max. de b ^{do} étr.		559,2 a. F. Max. de bande étr. peu. néb.		559	
		552,5 t. f. Max. de bande peu étr. est.						529	
								498	
								476	
								463	
		449,8 a. f. Raie peu nette.		449,8 ?? Vague né- bulosité.				453	
								443	
		412,8 t. f. Raie peu nette.						417	
								407	
								402	
								390	
								375	
								362	

Fonds continu (phosphorescence violette du tungstate de chaux).

ce caractère spectral. Cet auteur donna la description du spectre d'émission (étincelle) de son samarium, ainsi que le spectre d'absorption du même corps ⁽¹⁾ (solution du nitrate de samarium dans l'eau fortement nitrique). Nous donnons ce spectre dans le Tableau ci-joint.

Tout récemment, MM. G. Urbain et H. Lacombe ⁽²⁾ ont réussi à préparer pour la première fois, par leur belle méthode des éléments séparateurs, un samarium spectroscopiquement pur.

Nous avons étudié les spectres de phosphorescence de cette terre pure, diluée dans les composés calciques suivants :

Ca O	Ca SO ⁴	Ca B ² O ⁴	Ca ³ (PO ⁴) ²
Ca S	Ca Se O ⁴	Ca Al ² O ⁴	Ca ³ (As O ⁴) ²
	Ca Mo O ⁴		
	Ca Tu O ⁴		

Les spectres ont été étudiés, dans la partie bien visible, avec un spectroscopie à vision directe. On a dessiné ces spectres, en portant en abscisses les divisions du micromètre, et en ordonnées les intensités approximatives des bandes. La fin bleue, violette et ultra-violette des spectres a été photographiée à l'aide du spectrographe dont j'ai déjà parlé. Une recherche poussée plus loin dans l'ultra-violet avec un grand spectrographe à prisme de quartz n'a mis en évidence aucune bande nouvelle du samarium. Les spectres observés sont décrits ici ⁽³⁾.

⁽¹⁾ DEMARÇAY, *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1185.

⁽²⁾ G. URBAIN et H. LACOMBE, *Comptes rendus*, t. CXXXVII, p. 792; t. CXXXVIII, p. 84. — G. URBAIN, *Journ. de Chimie physique*, t. L, 1906.

⁽³⁾ Un Mémoire tout récent de M. G. Urbain contient également la description des spectres de phosphorescence du samarium dans la chaux et dans le sulfate de calcium, qui nous était inconnue au moment où ce Mémoire a été livré à l'impression. Voir G. URBAIN, *Ann. de Phys. et de Chimie*, 8^e série, t. XVIII, 1909.

Tous les Tableaux qui précèdent montrent assez nettement que les coïncidences de bandes de phosphorescence et d'absorption sont un fait très rare et tout à fait accidentel ⁽¹⁾. Le plus généralement, les bandes de phosphorescence se placent entre des bandes d'absorption. Il arrive parfois que les bandes de phosphorescence se placent sur les bords de certaines bandes d'absorption. Enfin, très rarement, il y a une coïncidence. On n'observe non plus aucune parenté d'allure entre les deux sortes de spectres. La seule règle générale est celle-ci : *Les bandes de phosphorescence se placent de préférence là où il n'y a pas de bandes d'absorption* ⁽²⁾.

C'est précisément ce que nous avons observé déjà pour les phosphorogènes usuels, et ceci nous ramène à l'hypothèse dont nous étions partis, hypothèse qui se montre ainsi vérifiée de façon très générale.

Et il paraît maintenant très probable que le rapprochement que nous avons été amenés à faire entre les couleurs de phosphorescence du manganèse et les couleurs des sels de ce métal ne résulte pas d'une simple coïncidence, mais constitue une propriété générale de la phosphorescence. Nous avons vu que les phosphorescences du manganèse manifestent une prépondérance de couleurs rouges et vertes, avec quelques nuances intermédiaires,

(1) On peut objecter, il est vrai, que les spectres d'absorption ont été généralement observés en solution aqueuse, tandis que les phosphorescences étaient données par des milieux solides. Pourtant, les différences si généralement observées paraissent tenir à autre chose qu'à un simple décalage des spectres les uns par rapport aux autres, vu leur aspect si dissemblables. Et d'autre part, les décalages dus à une modification de diluant pour un même genre de spectres sont généralement très petits vis-à-vis des différences que manifestent les Tableaux précédents entre les spectres d'absorption et de phosphorescence.

(2) Ce résultat apparaît plus clairement encore sur les planches schématiques que l'on trouvera à la fin de ce Mémoire, correspondant aux descriptions de spectres qui précèdent.

et, s'il est vrai que les bandes de phosphorescence se placent entre les bandes d'absorption du phosphorogène pris en masse, dans l'état où il se trouve dans la matière phosphorescente, il faut que les phosphorescences rouges correspondent à la présence dans la matière phosphorescente d'un composé du manganèse rouge, et de même à la phosphorescence verte devra correspondre un composé vert. Les phosphorescences jaunes seraient dues à l'existence simultanée de ces deux composés.

Une vérification de ces conséquences est à vrai dire très difficile. En effet, remarquons d'abord que le manganèse dissous dans le diluant ne s'y trouve probablement pas à l'état de composé défini, je veux dire sous un état unique d'oxydation. Cela résulte de la préparation même des substances, la plupart obtenues par précipitation à l'aide d'un réactif ammoniacal, additionné d'ammoniaque. On sait que, dans ces conditions, l'hydrate de manganèse précipité présente une composition éminemment variable dans son degré d'oxydation, selon les conditions de la précipitation. La présence de la masse principale entraînant ce précipité peut, du reste, jouer un rôle important pour stabiliser tel oxyde du manganèse aux dépens de tel autre. Et les prévisions qu'on pourrait formuler se trouvent encore compliquées par la forte calcination préalable à laquelle doivent être généralement soumis les mélanges avant l'emploi, le manganèse pouvant, ici encore, s'oxyder de façon variable selon son état de dissolution, selon les propriétés physiques du diluant, selon aussi la parenté chimique ou cristallographique du sel du diluant envisagé et du sel correspondant du manganèse.

Ajoutons que, au cours des divers traitements qu'on pourra faire subir au mélange phosphorescent, pour le transformer d'un composé calcique en un autre composé calcique, il est impossible de faire uniquement appel aux propriétés du phosphorogène pris en masse pour savoir

ce qu'il est devenu, car ces propriétés se trouvent modifiées par la présence du diluant et semblent tendre, en général, vers les propriétés du diluant, lorsque le phosphorogène est à l'état de faibles traces.

Enfin, l'analyse chimique elle-même ne peut être généralement d'aucun secours, les différences à déterminer (dans le degré d'oxydation, par exemple) étant de l'ordre de grandeur des erreurs inhérentes aux manipulations analytiques, puisque la proportion de phosphorogène est généralement de l'ordre du centième, et que, lorsqu'on en ajoute davantage, on n'est nullement assuré que l'excès de phosphorogène conserve le même état que la proportion qui se trouve active à l'optimum.

Moyennant ces réserves dont il faudra largement tenir compte, nous allons passer en revue les substances que nous avons étudiées, en commençant par celles qui présentent le moins d'incertitude.

1. *Phosphate de calcium*. — Ce cas est l'un des plus nets que j'ai rencontrés; le précipité obtenu, par l'action du phosphate d'ammoniaque mêlé d'ammoniaque sur le mélange des chlorures, étant rouge et devenant rose après calcination, la forme dominante paraît donc être un oxyde rouge, probablement l'oxyde salin, et ce résultat s'accorde avec la phosphorescence rouge observée.

2. *Sulfate de magnésie et sulfate de zinc*. — Ces deux substances sont des solutions de petites quantités des sulfates doubles dans le sulfate en excès. Les sulfates doubles sont roses, la phosphorescence est rouge.

3. *Borate de calcium*. — La phosphorescence est généralement d'un joli rose, parfois d'un beau vert clair. Certains échantillons présentent à la fois les deux teintes. La substance elle-même est rose, plus ou moins foncé, selon la teneur. Le produit dissous est donc généralement rouge (oxyde salin). Lorsque la phosphorescence est verte, elle paraît due à du protoxyde vert, qui a pu échapper à

l'action oxydante de l'air pendant la fusion. (Le borate a été obtenu, soit par précipitation, puis fusion : c'est dans ce cas que certains points luisent en vert ; soit par mélange de borate de calcium et d'oxyde rouge et fusion, et alors la masse est uniformément phosphorescente en rose.) L'expérience suivante le prouve : j'ai mis du borate au $\frac{1}{200}$ dans un tube à cathode, il luit d'abord en rose ; puis je force le courant primaire de la bobine. On assiste alors à une transformation progressive de la nuance rose en nuance verte, pour les grains de la matière qui sont situés sur l'axe du faisceau cathodique. J'ai interrompu le courant, et, après avoir attendu un temps suffisant pour que la substance soit complètement refroidie, j'ai fait passer de faibles décharges pendant un temps assez court pour ne pas échauffer la matière ; la substance transformée a continué à luire en beau vert, tandis que les parcelles environnantes continuaient à luire en rose. Or, on connaît les propriétés réductrices des rayons cathodiques ; ils ont vraisemblablement réduit, sous l'action de la chaleur que produit le bombardement cathodique intense, l'oxyde rouge en protoxyde vert, aux points situés sur l'axe du faisceau.

4. *Chaux et carbonate de magnésie fortement calcinés.* — Après précipitation des solutions de chlorures par le carbonate d'ammoniaque mêlé d'ammoniaque, le manganèse se trouve probablement à l'état de carbonate, de sesquioxyde et d'oxyde salin. Le produit au $\frac{1}{100}$ a une couleur café au lait. Après forte calcination, la partie de la matière exposée à l'air s'est légèrement décolorée, tandis que la masse a pris une coloration rouge. Il a dû se faire à la surface une proportion notable de manganite, qui est blanc, tandis que les parties centrales doivent être plus riches en oxyde salin, résultant de la décomposition du sesquioxyde par la chaleur. La phosphorescence n'est du reste pas attribuable au manganite. J'ai, en effet, observé

qu'en prolongeant la chauffe d'un bâtonnet de la même chaux manganésifère au chalumeau oxyhydrique, la chaux se décolorait complètement, correspondant à un accroissement dans la proportion du manganite qui est blanc et qui se forme dans ces conditions (l'oxyde de manganèse est fixe à cette température), et le produit obtenu présentait une phosphorescence nettement moins vive que celle de la chaux calcinée seulement au rouge. D'autre part, M. Lecoq de Boisbaudran a montré que, lorsqu'on traite la chaux manganésifère au rouge par un courant d'hydrogène, ce qui certainement empêche le manganite superficiel de se former, la phosphorescence s'avive notablement, sans changer de couleur. Cependant, la réduction ne paraît pas avoir été jusqu'au protoxyde, car le produit, pour des concentrations de 20 pour 100, a conservé une faible coloration jaune ⁽¹⁾. Il semble donc que la phosphorescence de la chaux manganésifère doive être attribuée à un composé rouge, Mn^3O^4 probablement, la surface des grains de chaux contenant, dans les conditions ordinaires, une mince pellicule de manganite de calcium, inactive. De même pour le carbonate de magnésie calciné.

5. *Sulfure de calcium*. — Le mélange binaire présente une phosphorescence jaune orangé. Un mélange obtenu en calcinant de la chaux manganésifère avec du soufre et du carbonate de soude luisait en une belle nuance rouge.

On sait que le protosulfure de manganèse est vert clair ou jaune verdâtre, le bisulfure est rouge plus ou moins foncé, enfin l'oxysulfure est vert clair.

Le mélange binaire $MnCaS$ est préparé en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré au rouge sur la chaux manganésifère, puis calcinant dans l'hydrogène. Le sulfure de calcium obtenu présente une teinte grisâtre,

(1) LECOQ DE BOISBAUDRAN, *Comptes rendus*, t. CVI, p. 452.

décelant la présence de polysulfures non complètement décomposés. Il est possible que, dans ces conditions, le manganèse se trouve surtout à l'état de sulfure rouge. Dans le but de détruire ces polysulfures, j'ai calciné le sulfure manganésifère à la température élevée de l'arc électrique, en introduisant de petites quantités de la matière dans un trou percé dans le charbon inférieur positif d'un arc électrique. Dans ces conditions, une partie de la substance est perdue par volatilisation, bien entendu, mais on obtient de petites quantités d'un sulfure de coloration jaune verdâtre assez pure, qui est phosphorescent en jaune verdâtre, et qui est singulièrement persistant. Par cette calcination énergique, il ne doit guère plus y avoir que du monosulfure de manganèse, jaune verdâtre ou vert.

Je dois enfin signaler un dernier résultat obtenu en préparant le sulfure par réduction du sulfate par l'hydrogène au rouge. Cette méthode n'est généralement pas à recommander pour la préparation des sulfures phosphorescents, car la réduction se fait mal et l'on obtient, en général, des substances dont la phosphorescence n'est pas pure, mais résulte d'une juxtaposition de régions jaunes et de régions vertes. Mais, dans certaines conditions de température et de débit gazeux qui restent à préciser, on obtient parfois une substance présentant une superbe phosphorescence verte, qui se montre de nuance encore plus belle que celle du sulfate et qui est attribuable à la formation de l'oxysulfure, de couleur verte. Ce résultat peut être rapproché de celui des sulfures à phosphorescence verte, obtenus par M. Mourelo par de longues calcinations à l'air de sulfure de strontium, en présence de carbonate de manganèse ⁽¹⁾.

6. *Sulfates de calcium, de cadmium, de glucinium.*

— Le sulfate de calcium se prépare en traitant la chaux

(1) MOURELO, *Comptes rendus*, t. CXXVIII, 1899, p. 1239.

manganésifère, légèrement humectée d'eau, par quelques gouttes d'acide sulfurique, évaporant à sec et calcinant au rouge sombre. Il est difficile de se prononcer sur ce cas. La phosphorescence verte de ce sulfate paraît en contradiction avec la règle que nous voulons établir, le sulfate manganoux étant rose. Disons seulement qu'il n'est pas certain que le manganèse soit à l'état de sulfate dans le mélange. En effet, une longue calcination au rouge vif pendant une heure ne modifie pas la capacité de luire en vert, tandis qu'il semble que le sulfate doive être décomposé dans ces conditions. Mêmes observations pour les sulfates de cadmium et de glucinium.

7. *Fluorure de calcium.* — On sait que le fluorure manganoux est très facilement attaqué par l'oxygène et transformé en protoxyde vert, et la phosphorescence verte paraît due à ce corps. Elle est du reste indépendante des conditions et durée de calcination, dans la mesure où le fluorure de calcium n'est pas transformé en oxyfluorure.

8. *Alumine.* — L'alumine n'est rendue phosphorescente par le manganèse que si elle contient quelques centièmes de potasse. Une forte calcination de ce mélange ternaire donne certainement du manganate de potasse, de couleur verte, dissous dans l'alumine, et le mélange est phosphorescent en vert.

Il me reste à tirer la conclusion de l'ensemble de tous les faits que nous avons réunis dans ce Chapitre.

1° Dans les limites usuelles d'observation, les phosphorogènes sont absorbants et les diluants transparents (1);

(1) Cette proposition paraît susceptible de généralisation; on sera probablement amené, par des découvertes de phosphorescences infra-rouges, à dire : Un corps, phosphorescent dans une région du spectre, est formé d'un phosphorogène absorbant, dans une région spectrale peu éloignée, et d'un diluant transparent bien au delà de ces limites. De sorte qu'un corps, transparent et diluant pour l'ultra-violet, pourra

2° La présence d'un phosphorogène, corps absorbant, est nécessaire à la production de lumière;

3° La lumière qui sort de la matière est formée de radiations pour lesquelles le phosphorogène est relativement transparent.

Sans affirmer qu'il en est bien ainsi, on peut dire tout au moins que tout se passe comme si de la lumière blanche était émise par les couches profondes de la matière, qui se trouve colorée ensuite en traversant les couches superficielles.

En accord avec cette manière de voir est ce fait souvent observé que les matières phosphorescentes pauvres en phosphorogène présentent généralement une couleur plus pâle, plus blanche que les matières à l'optimum, et la couleur se fonce de plus en plus, à mesure que la concentration augmente.

Cette hypothèse explique aussi de façon satisfaisante la nécessité d'un diluant et d'un phosphorogène dans la constitution des corps phosphorescents. Le diluant seul, substance transparente, ne peut émettre. Le phosphorogène seul, absorbant, peut vraisemblablement émettre, mais la lumière émise se trouve absorbée par les couches plus superficielles, trop opaques.

Lorsqu'on ajoute progressivement du phosphorogène au diluant, l'émission est proportionnelle à la concentration en phosphorogène, tandis que l'absorption varie d'abord beaucoup plus lentement, de sorte qu'on gagne d'abord en quantité de lumière transmise.

Mais, l'absorption étant fonction exponentielle de la concentration, il arrivera un moment où, au contraire,

très bien devenir absorbant et phosphorogène dans l'infra-rouge. Autrement dit, tout corps non noir aura sa région spectrale de phosphorescence et sa région de dilution, toutes conditions de dissolution étant par ailleurs satisfaites. Je me propose de vérifier par la suite ces vues qui, dans l'état actuel, sont purement hypothétiques.

l'absorption gagnera sur l'émission, et la lumière ira en diminuant : de là l'existence d'un optimum, qui ne dépend pas des conditions extérieures, mais seulement du pouvoir émissif et du pouvoir absorbant du phosphorogène. Nous reprendrons cette théorie un peu plus en détail dans le Chapitre suivant.

De l'ensemble de ces deux Chapitres découlent quelques autres conséquences importantes qu'il importe d'indiquer maintenant :

1° Un corps phosphorescent est formé d'un corps *absorbant* (phosphorogène) *dissous* en petite quantité dans un corps *transparent* et *isolant* (diluant) ;

2° Les bandes du spectre de phosphorescence sont généralement situées entre les bandes d'absorption du phosphorogène ou en dehors de ces bandes d'absorption, mais ne coïncident généralement pas avec elles ;

3° Pour les éléments usuels en particulier, les couleurs de phosphorescence sont les mêmes que les couleurs des sels du phosphorogène, en masse ou en solution.

Ainsi, les couleurs de phosphorescence possèdent, au point de vue analytique, la valeur des réactions colorées de la Chimie, avec une sensibilité beaucoup plus grande. En somme, les phosphorescences des composés usuels apparaissent comme la prolongation de leurs couleurs pris en masse ou en solution étendue, au cas où ils se trouvent à l'état de traces, et paraît, dans ce cas des traces, devoir rendre les mêmes services analytiques que les réactions colorées de la Chimie minérale. Habituellement, la Chimie n'a pas à considérer de si petites quantités de matières ; mais il serait bien téméraire d'affirmer qu'il en sera toujours de même. A mesure que la Science se développe, les moyens d'investigation sont de plus en plus délicats, et ce qu'on cherche devient de plus en plus petit. On peut donner un exemple de ce besoin

de réactions sensibles en l'étude des diastases, qui est à l'ordre du jour depuis quelques années, et dans laquelle on a besoin de mettre en évidence, caractériser et doser des traces infinitésimales de métaux, comme le manganèse ou le fer.

Et ceci m'amène à dire quelques mots, relatifs à l'emploi possible des réactions de phosphorescence pour doser approximativement des traces de phosphorogènes, en quantités comprises entre $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{1000000}$.

A ces teneurs, les ressources de l'analyse chimique deviennent douteuses ou même impuissantes. Bien rares sont les réactions colorées qui permettent de déceler le $\frac{1}{10000}$ de matière, et encore est-ce une limite.

J'ai fait quelques essais comparatifs de la sensibilité des réactions analytiques du manganèse avec les réactions de phosphorescence de cet élément. On s'est adressé pour cela aux deux réactions classiques, la fusion de la matière manganésifère avec le carbonate de potasse à l'air et la réaction à l'oxyde puce de plomb. Les essais ont porté sur les mélanges mêmes d'un optimum. Ces diverses réactions figurent dans le Tableau suivant :

1° Chaque mélange est calciné à l'air avec un poids double de carbonate de potasse :

Proportion de MnO pour 100.	Aspect du magma fondu.
100	Vert extrêmement foncé, presque noir.
29	Vert un peu moins foncé.
3	Vert d'une superbe nuance.
1,3	Beau vert, d'intensité égale au précédent.
1,0	Vert assez pur et assez intense.
0,55	Vert grisâtre bien accentué.
0,18	Vert dans la masse, très pâle, mais bien décidé.
0,1	Blanc grisâtre mauve dans la masse, vert sur les bords,
0,055	Blanc grisâtre dans la masse, vert sur les bords.
0,01	Blanc pur.
0,001	Blanc pur.
0,00	Blanc pur.

2° On mélange 1^{dg} environ de matière ⁽¹⁾ avec 2^{ds} d'oxyde puce de plomb et 10^{cms} d'acide azotique étendu, et l'on fait bouillir :

Proportion de MnO pour 100.	Coloration de la liqueur reposée.
100	Violet intense.
29	»
3	La nuance décroît.
1,3	»
1,0	»
0,55	Coloration très faible.
0,18	» à peine sensible.
0,1	Pas de coloration.
0,055	»
0,01	»
0,001	»
0,00	»

Si l'on se reporte maintenant au Tableau de la page 25, il est facile de voir que la réaction verte du sulfate de calcium manganésifère phosphorescent est encore très nette pour $\frac{1}{100000}$, tandis que le carbonate de potasse ne permet de déceler que le $\frac{1}{2000}$, et la réaction à l'oxyde puce le $\frac{1}{500}$.

Et le manganèse est loin d'être le phosphorogène le plus sensible. La réaction du chrome dans l'alumine est encore nette pour une proportion de $\frac{1}{250000}$ d'oxyde de chrome.

Il y aurait donc un grand intérêt à pouvoir généraliser l'emploi de la phosphorescence comme réactif en quelque sorte ultra-analytique. Pour cela, il faudra trouver à chaque corps sa région d'émission, c'est-à-dire qu'il faudra étendre l'étude de la phosphorescence à tout le

(¹) On a essayé successivement les divers mélanges d'un optimum (MnO-CaO), aux teneurs indiquées dans ce Tableau, et dissous dans l'acide chlorhydrique.

spectre, infra-rouge compris; bien peu de corps seront également transparents pour toutes les radiations. Il faudra, d'autre part, trouver à chaque corps son diluant spécifique, dans lequel il résonne le mieux possible aux divers flux excitateurs. Tout dosage se ferait alors facilement par comparaison de l'intensité de phosphorescence du mélange à doser avec les tubes d'une rampe à optimum du corps en question.

Tout ce que nous venons de dire s'applique *a fortiori* à la phosphorescence des terres rares, dont les observations spectroscopiques comportent une précision presque comparable aux observations de la spectroscopie usuelle. Les spectres de phosphorescence des terres rares se composent de bandes étroites, qui peuvent être repérées, dessinées ou photographiées avec précision. Ces spectres présentent en outre l'avantage d'être relativement simples, de ne pas exiger de longues déterminations, précisément pour ces corps dont les spectres d'étincelle sont si riches en raies. Enfin, elles sont extraordinairement sensibles.

Un des inconvénients inhérents à l'emploi de ces spectres résulte de ce que les bandes de phosphorescence sont loin d'avoir la fixité des raies spectrales ordinaires. L'aspect et la position des bandes dépendent de la nature chimique du diluant et de son état d'agrégation. Et c'est ainsi que les mesures faites par différents auteurs sur le même système phosphorescent sont généralement légèrement décalées les unes par rapport aux autres, tenant aux techniques différentes employées par les différents auteurs dans les préparations.

Cependant, les spectres fournis par un même phosphorogène rare se ressemblent le plus souvent assez pour pouvoir être facilement reconnus, avec un peu d'habitude, comme appartenant au même corps. Et il est inutile d'insister davantage sur l'utilité analytique de ces

spectres, qui ont déjà souvent fait leurs preuves, et aux indications desquels les auteurs ont eu si souvent recours dans l'histoire des terres rares.

ESSAI D'INTERPRÉTATION PHYSIQUE DE LA LOI DE L'OPTIMUM.

Je vais d'abord brièvement résumer les diverses théories auxquelles j'ai été successivement conduit, pour donner à la loi de l'optimum une interprétation physique, aucune théorie satisfaisante n'ayant jusqu'à présent été proposée. Nous discuterons ensuite ces essais théoriques, en tenant compte des faits d'expérience qui ont été observés au cours de ce travail.

Rappelons que la loi de l'optimum tient tout entière dans ce fait que l'intensité lumineuse d'un corps phosphorescent en activité n'est pas proportionnelle à la quantité de matière phosphorogène. La même matière qui, diluée, est active, diminue la phosphorescence lorsqu'elle est plus concentrée. Au pouvoir émissif du phosphorogène se rattache donc une action absorbante plus faible que le pouvoir émissif aux faibles teneurs, plus forte que lui aux fortes concentrations, et dont il s'agit de déterminer l'origine. Ainsi se pose le problème que nous abordons maintenant.

1. *Théorie de la dissolution.* — Les substances phosphorescentes sont des solutions solides. L'optimum correspond à une saturation; pour les concentrations plus grandes, une phase nouvelle (phosphorogène pur), *absorbante*, se dépose, et absorbe d'autant plus la lumière émise que la concentration est plus forte.

2. *Théorie de la dissociation électrolytique.* — Les substances phosphorescentes sont des électrolytes. L'optimum est atteint lorsqu'un volume donné de la substance est le plus riche possible en ions phosphorogènes, autre-

ment dit pour le mélange qui possède la conductibilité maxima.

3. *Théorie de l'égalité du nombre des centres excités et excitables.* — Le flux excitateur ne peut faire vibrer que N molécules phosphorogènes par unité de volume. S'il y a juste N molécules phosphorogènes par unité de volume, l'optimum est atteint. S'il y en a moins que N , une partie du flux ne sert à rien; s'il y en a plus que N , une partie des molécules phosphorogènes ne luisent pas et absorbent de la lumière, d'autant plus qu'elles sont plus nombreuses.

4. *Théorie de l'excitation indirecte.* — L'excitation n'agit pas directement sur les molécules phosphorogènes. Le flux excitateur met les molécules diluantes dans un état qui leur permet d'exciter les molécules phosphorogènes. S'il n'y a pas de phosphorogène, pas de lumière émise. S'il n'y a pas de diluant, pas d'excitation.

5. *Théorie de l'absorption.* — Les phosphorogènes étant à la fois émissifs et absorbants, on peut supposer simplement que l'émission du phosphorogène est proportionnelle à la concentration, tandis que l'absorption du phosphorogène pour la lumière émise varie de façon exponentielle avec la concentration. L'optimum correspondrait au maximum de la fonction obtenue.

Discussion. — 1. La théorie de la dissolution n'est pas valable : je me suis assuré par examen microscopique que certaines substances phosphorescentes, chaux manganésifères, semblent bien obéir à cette théorie, mais beaucoup d'autres, alumine chromifère, verre manganésifère, borate de calcium manganésifère, restent homogènes à toutes les concentrations, correspondant à une solubilité illimitée.

2. On a vu dans le premier Chapitre de la deuxième Partie que le phosphorogène pur se montre plus conduc-

teur que tous les autres mélanges. Il n'y a donc aucune relation entre le pouvoir de phosphorescence et le degré d'ionisation ⁽¹⁾.

3. Soit N le nombre de corpuscules qui tombent à chaque décharge sur une surface déterminée de matière. Ces corpuscules rencontrent indifféremment dans la matière des molécules phosphorogènes et des molécules diluantes. Le phénomène émissif étant attribuable aux molécules phosphorogènes seules, si $P:T$ est le rapport entre le nombre des molécules phosphorogènes et le nombre total des molécules comprises dans un volume donné, le nombre des molécules phosphorogènes rencontrées à chaque décharge est $NP:T$, et l'on voit que, dans tous les mélanges d'une série de substances dans lesquelles $P:T$ varie d'une façon continue depuis 0 jusqu'à 1, le rapport des intensités des diverses substances ne dépend que de $P:T$ et non de l'intensité de l'excitation, représentée par N . De sorte qu'on retrouve le résultat expérimental déjà indiqué : l'optimum est indépendant de l'intensité du flux exciteur. Autrement dit, si l'optimum est, pour une cause qu'on ignore, réalisé pour une valeur $P_0:N$ du rapport $P:N$, il ne changera pas si l'on rend le flux 10 fois plus faible, ce qui n'a pour résultat que de diviser par 10 l'intensité lumineuse de toutes les substances. Ce n'est donc pas là qu'il faut rechercher l'origine de l'existence d'un optimum de phosphorescence.

Remarque. — On aurait pu supposer que l'incandescence des centres phosphorogènes est d'origine thermique, et que, lorsqu'un trop grand nombre de centres sont en

(1) Il est vrai qu'il peut se produire une ionisation pendant l'excitation. Mais les molécules phosphorogènes et diluantes paraissent également ionisables par les divers excitateurs ordinairement employés, et l'on ne voit pas, là non plus, une variation avec la teneur en phosphorogène qui puisse rendre compte d'un optimum pour les faibles concentrations.

vibration simultanément, la matière s'échauffe, et l'on sait que de fortes élévations de température ont pour effet de diminuer la phosphorescence et même de l'annuler entièrement, lorsqu'on s'approche du rouge. Le pouvoir absorbant aurait donc été simplement dû à une élévation notable de température pour les fortes concentrations.

Mais nous avons vu que l'optimum ne se déplace pas, lorsqu'on plonge les substances dans l'air liquide. Les substances ne s'échauffent du reste pas sous l'action de la lumière, et admettent pourtant aussi un optimum pour cet excitateur.

4. Voici les raisons qui militent en faveur de l'hypothèse d'une excitation indirecte : les agents excitateurs sont des formes extrêmement différentes de l'énergie radiante. Ils ont pourtant un point commun : leur pouvoir ionisant. Il est difficile de ne pas rattacher les phosphorescences si semblables excitées par ces divers agents à un mécanisme commun. Et le seul mécanisme commun possible ne peut être raisonnablement fondé que sur la propriété ionisante commune des rayons cathodiques, X, ultra-violet. Et l'on se trouve naturellement conduit ainsi à supposer que les flux excitateurs ionisent *quelque chose* dans la matière phosphorescente, en donnant lieu à des corpuscules secondaires auxquels il faudrait rattacher l'excitation des centres phosphorogènes.

D'où viendraient ces corpuscules secondaires (1)? Il est assez difficile pour le moment de se prononcer sur ce point. On peut admettre cependant qu'ils viennent surtout du diluant, et l'on sait que les oxydes alcalino-terreux en particulier perdent des électrons avec une grande facilité (cathodes de Wenhelt).

Si l'on admet cette hypothèse, on comprend la nécessité

(1) Dans un travail récent déjà cité, MM. Lénard et Sacland paraissent en avoir démontré l'existence, pour les *sulfures alcalino-terreux*. Voir *Ann. der Phys.*, t. XXVIII, 1909, p. 476.

de la présence du diluant, puisque c'est de lui que proviendrait l'excitation. (Dans le cas des rayons cathodiques, il semble pourtant qu'on soit obligé d'admettre que les corpuscules primaires qui rencontrent des molécules phosphorogènes provoquent aussi leur illumination.) Seulement, il est facile de voir que l'optimum serait alors réalisé pour une teneur de 50 pour 100, et l'hypothèse, intéressante en soi, est impuissante à expliquer à elle seule l'optimum.

5. Supposons que la couche de l'émission se trouve à une profondeur constante dans toutes les matières d'un même optimum. Soient c la concentration en phosphorogène et B le coefficient d'absorption de la substance. La fonction qui lie l'intensité de la lumière et la concentration est représentée par la relation

$$I = Kce^{-Bc}.$$

L'optimum correspondrait au maximum de cette fonction, qui est atteint lorsque $Bc = 1$.

Comme l'optimum est donné par l'expérience, la constante B se trouve fixée pour un système phosphorescent déterminé. Dans le cas $Mn-CaO$, on a

$$c_0 = 1 : 200, \quad B = 200,$$

et la fonction devient

$$I = Kce^{-200c}.$$

On voit d'après ce qui précède que la constante B est caractérisée par ce fait qu'elle est constante pour un système de deux métaux, et indépendante de la nature du radical auquel ce système est combiné (à condition, bien entendu, que la combinaison soit phosphorescente) (*voir* page 27).

Cette fonction s'accorde de façon assez satisfaisante avec l'expérience. J'ai fait quelques mesures photométriques, et l'on trouvera sur la figure les courbes repré-

sentant la fonction et les déterminations expérimentales.

Les meilleures mesures ont été faites sur un phosphate calcique manganésifère, très lumineux en rouge vif. Les mesures faites sur les substances pulvérulentes obtenues par précipitation, comme le phosphate, présentent une particularité qu'il faut signaler : aux plus fortes concentrations, il se fait quelques grains peu concentrés qui brillent sur la matière plus sombre. Ainsi la mesure du n° 7 est certainement un nombre un peu trop fort. Les n°s 8 et 9 contenaient une substance complètement obscure, par conséquent d'intensité nulle, sur laquelle brillaient quelques grains à coup sûr moins concentrés. 10, 11 et 12 ne présentaient plus qu'une substance sombre, complètement dépourvue de grains brillants.

Voici les nombres obtenus, avec un photomètre de Lummer et Bohdung. Ces nombres correspondent à la courbe ci-jointe :

Phosphate manganésifère.

N°s	c.	I.	
		Observé.	Calculé.
1.....	0	0	0
2.....	0,00001	0	0,1
3.....	0,0001	non mesurable.	1,16
4.....	0,001	8	9,5
5.....	0,002	16,3	16,2
6.....	0,005	21	21
7.....	0,01	20,3	15,7
8.....	0,05	0	0
9.....	0,1	0	0
10.....	0,3	0	0
11.....	0,5	0	0
12.....	1,0	0	0

On peut admettre en première approximation que la fonction $K ce^{-Bc}$ représente le phénomène. Mais, comme je l'ai déjà dit, cette fonction et cette théorie supposent que l'émission de lumière se fait en profondeur, de sorte

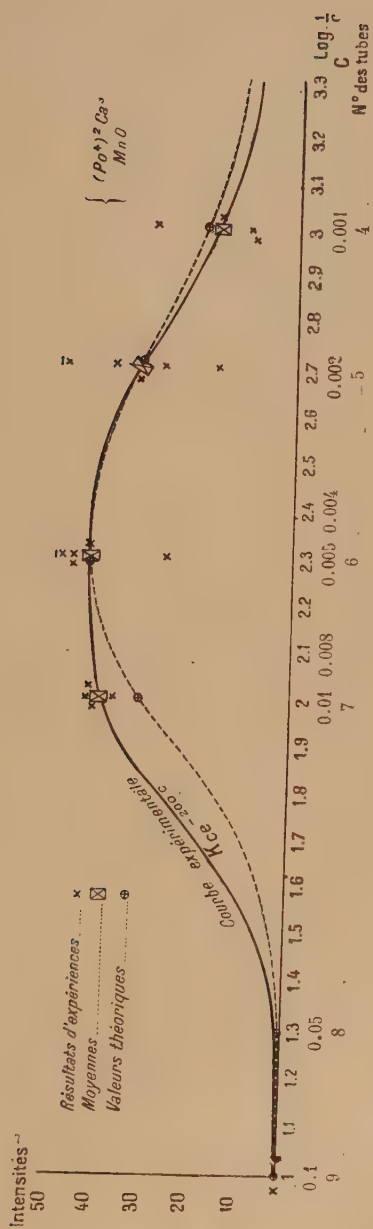
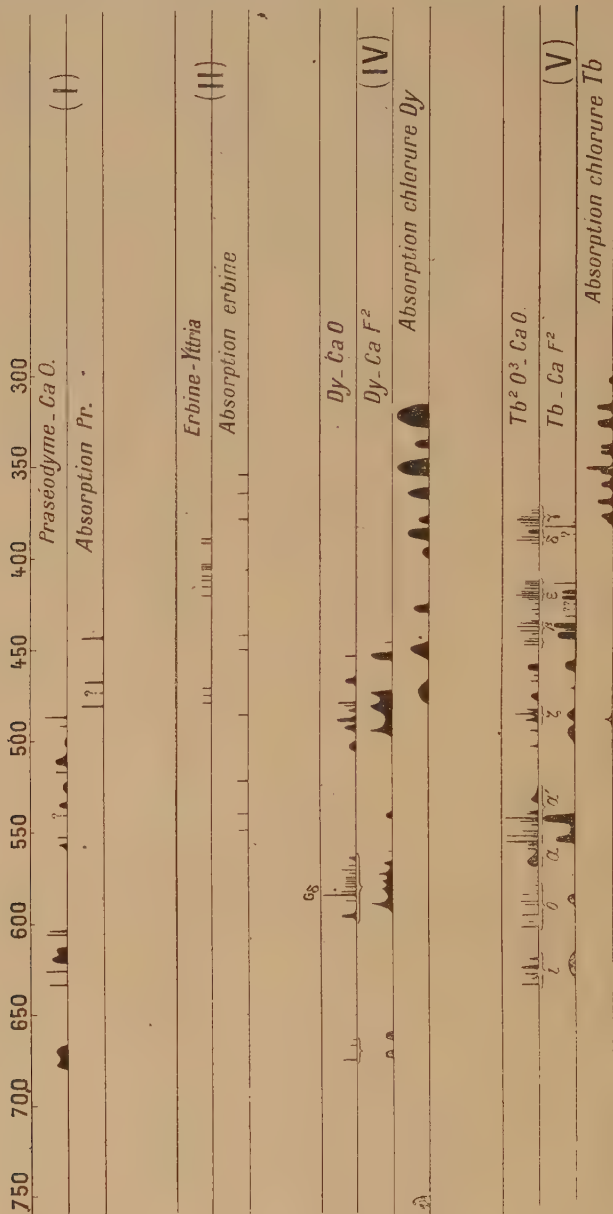
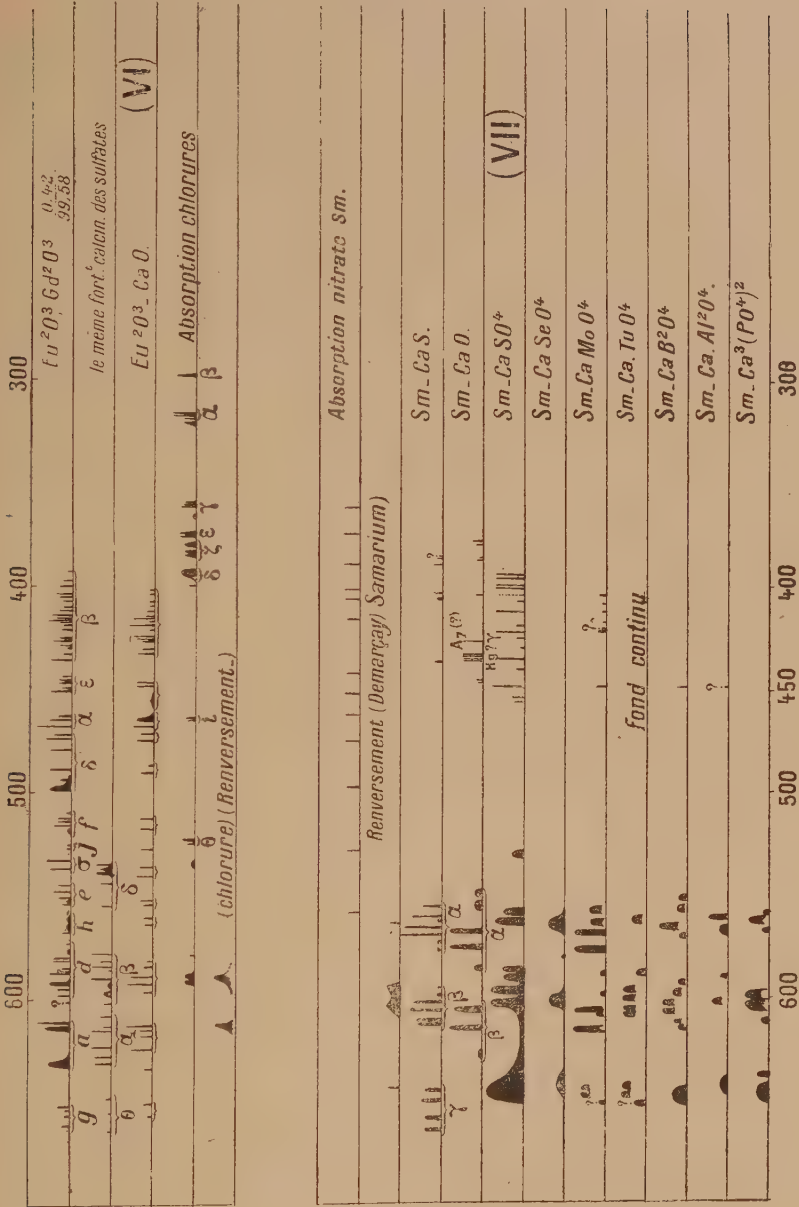


Fig. 6.





que la substance se divise schématiquement en une couche émissive, recouverte par une couche absorbante, peu ou pas émissive. Cette conception se trouve, nous l'avons vu, interpréter de façon satisfaisante les faits du Chapitre précédent; mais je dois dire qu'en analysant les choses de plus près, je n'ai pu rendre compte de façon simple de ce fait que le maximum d'émission a lieu en profondeur, et non superficiellement. Peut-être était-il prématuré de chercher à préciser davantage, dans l'ignorance complète où nous sommes encore du mécanisme de l'émission de lumière par phosphorescence.

CONCLUSIONS.

Ce travail a été consacré à une étude d'ensemble des phénomènes d'optimum de phosphorescence.

Je résumerai ici les principaux résultats nouveaux qui ont été obtenus au cours de ce travail :

1° En collaboration avec M. Urbain, j'ai précisé et généralisé la loi de l'optimum;

2° J'ai montré que les phénomènes d'optimum ne dépendent pas des conditions extérieures (intensité et nature de l'excitation, température), mais uniquement des propriétés de la matière phosphorescente;

3° J'ai vérifié que les corps phosphorescents sont nécessairement des dissolutions solides (hypothèse de M. Lecoq de Boisbaudran), mais j'ai montré que cette condition nécessaire n'est pas suffisante, le diluant devant être en outre électriquement isolant. J'ai établi enfin que les corps phosphorescents ne sont pas forcément des électrolytes (hypothèse de Schmidt);

4° J'ai établi une distinction tranchée entre les phosphogènes (absorbants) et les diluants (transparents), le rôle de ces deux catégories de corps ne pouvant être généralement interverti;

5° J'ai montré qu'un système d'oxydes phosphorescents donne lieu à des systèmes encore phosphorescents, lorsqu'on le combine aux radicaux acides les plus divers, dans la mesure où ces radicaux ne sont pas eux-mêmes constitués par des phosphorogènes;

6° L'optimum de tous ces corps est le même que celui des oxydes;

7° J'ai établi sur un grand nombre d'exemples que les couleurs de phosphorescence des éléments usuels sont les mêmes que les couleurs de leurs sels en masse ou en solution. J'ai pu interpréter de la sorte les phosphorescences que j'avais obtenues avec divers composés calciques manganésifères;

8° J'ai donné la description des spectres des phosphorescences calciques du samarium;

9° J'ai montré que les bandes de phosphorescence des terres rares s'intercalent généralement entre des bandes d'absorption ou leur font suite, mais ne coïncident généralement pas avec elles;

10° J'ai été conduit par tous ces faits à une théorie de première approximation des phénomènes d'optimum de phosphorescence, basée sur le pouvoir absorbant des phosphorogènes, et à peu près bien vérifiée par des mesures photométriques directes.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 novembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 novembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Relations entre la constitution des composés organiques
et leur phosphorescence.

Vu et approuvé :

Paris, le 30 novembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 30 novembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
44524 Quai des Grands-Augustins, 55.
